

---

# Oberflächenspektroskopische Untersuchungen der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche in Lithium-Ionen-Batterien

---

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation  
von Thomas Späth aus Ludwigsburg

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Donner

Darmstadt 2018 - D17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT



Surface  
Science

Späth, Thomas: Oberflächenspektroskopische Untersuchungen der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche in Lithium-Ionen-Batterien  
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt  
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018  
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-75817  
Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2018

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International  
*<https://creativecommons.org/licenses/>*



---

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

.....  
**Ort, Datum**

.....  
**Thomas Späth**



## Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionsschichten zwischen Elektrode und Elektrolyt (SEI) in Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Hierzu wurden Lithiumcobaltoxid als Kathodenmaterial und lithiiertes Silizium als Anodenmaterial mittels Kathodenzerstäubung und thermischem Verdampfen hergestellt. Auf diese Schichten wurden für Batterieelektrolyte typische Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen adsorbiert und mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) und hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) untersucht. Dies ermöglicht die Bestimmung der Zersetzungs- und Reaktionsprodukte des Lösungsmittels sowie der elektronischen Bandanpassung an der Grenzfläche.

Anhand dieser Modellexperimente wird ein detaillierteres Verständnis der SEI-Bildung erlangt. Hierbei werden die Reaktionsprodukte der verschiedenen Lösungsmittel identifiziert und der Transfer von Elektronen und Lithium-Ionen diskutiert. Anhand dieser Daten kann die Reaktivität an der Grenzfläche bestimmt werden und es können Informationen über die Wechselwirkung zwischen Elektrode und Lösungsmittel gewonnen werden.

## Abstract

In this thesis the solid electrolyte interface (SEI) in lithium-ion batteries has been studied. For this purpose,  $\text{LiCoO}_2$  as a cathode material and  $\text{Li}_x\text{Si}$  as a anode material have been prepared by RF sputtering and thermal evaporation. After preparation of the electrode materials, typical battery solvents have been adsorbed at low temperature on these layers and analysed by photoemission spectroscopy (XPS) and high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS). These methods allow the analysis of decomposition and reaction products as well as the electronic band alignment at the interface.

From the model experiments a detailed understanding of the SEI formation can be obtained. The reaction products of several solvents are identified and the transfer of electrons and lithium ions is discussed. Based on this data conclusions regarding the reactivity of different solvents on different electrodes can be drawn.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>II. Grundlagen</b>	<b>19</b>
<b>1. Allgemeine Grundlagen</b>	<b>21</b>
1.1. Grundlagen der Batterien . . . . .	21
1.1.1. Rückblick . . . . .	21
1.1.2. Lithium-Ionen-Batterie . . . . .	23
1.2. Grundlagen der Schwingungsspektroskopie . . . . .	38
1.3. Oberflächenchemie . . . . .	41
<b>2. Experimentelle Grundlagen</b>	<b>43</b>
2.1. RF-Magnetron-Sputtern . . . . .	43
2.2. HREELS . . . . .	45
2.2.1. Methoden der Schwingungsspektroskopie . . . . .	45
2.2.2. Aufbau und Funktionsweise von HREELS . . . . .	47
2.2.3. Streugeometrie . . . . .	50
2.2.4. Dipolstreuung . . . . .	52
2.2.5. Stoßstreuung . . . . .	53
2.3. XPS . . . . .	54
2.4. Grenzflächen . . . . .	57
2.5. Elektrochemische Grenzflächen . . . . .	59
<b>III. Durchführung</b>	<b>61</b>
<b>3. Charakterisierung</b>	<b>63</b>
3.1. Systeme . . . . .	63
3.1.1. Daisy BAT . . . . .	63
3.1.2. Daisy Move . . . . .	65
3.1.3. Daisy FUN . . . . .	66
3.1.4. SoLiAS . . . . .	68
3.2. XPS . . . . .	69
3.3. HREELS . . . . .	70
3.4. Adsorptionsexperimente . . . . .	74
3.4.1. HREELS . . . . .	75
3.4.2. SoLiAS . . . . .	77
3.5. Weitere Methoden . . . . .	77

<b>IV. Ergebnisse und Auswertung</b>	<b>79</b>
<b>4. Präparation und Untersuchung von Modellsystemen</b>	<b>81</b>
4.1. Lithiiertes Silizium . . . . .	81
4.1.1. Präparation der Siliziumschichten . . . . .	81
4.1.2. Lithium-Interkalation in Silizium . . . . .	85
4.2. Dünnschichtpräparation . . . . .	91
4.3. Substrate . . . . .	91
4.4. Untersuchung des Kathodenmaterials $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	93
4.4.1. Photoemissionsspektroskopie . . . . .	93
4.4.2. Raman-Spektroskopie . . . . .	95
4.4.3. Röntgendiffraktometrie . . . . .	96
4.4.4. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	96
4.4.5. Elektrochemische Untersuchung . . . . .	96
4.5. HREELS-Messungen an $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	99
4.5.1. HREEL-Spektrum von $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	99
4.5.2. Variation des Winkels . . . . .	104
4.5.3. Variation der Anregungsenergie . . . . .	105
4.5.4. Variation der Schichtdicke . . . . .	109
4.5.5. EELS-Messung . . . . .	114
<b>5. Grenzflächenuntersuchung von <math>\text{LiCoO}_2</math> mit <math>\text{Li}_2\text{O}</math>, <math>\text{Li}_2\text{CO}_3</math> und <math>\text{LiF}</math></b>	<b>117</b>
5.1. Grenzflächenexperiment von $\text{Li}_2\text{O}$ auf $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	117
5.1.1. Untersuchung der Sputterbedingungen . . . . .	117
5.1.2. Grenzflächenexperiment . . . . .	119
5.1.3. HREELS-Messung an $\text{Li}_2\text{O}$ . . . . .	126
5.1.4. Zusammenfassung . . . . .	126
5.2. Grenzflächenexperiment von $\text{Li}_2\text{CO}_3$ auf $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	127
5.2.1. Grenzflächenexperiment . . . . .	127
5.2.2. HREELS-Messung an $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . . . . .	132
5.2.3. Zusammenfassung . . . . .	132
5.3. Grenzflächenexperiment von $\text{LiF}$ auf $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	132
5.3.1. Grenzflächenexperiment . . . . .	132
5.3.2. Zusammenfassung . . . . .	136
5.4. Vergleich und Diskussion . . . . .	136
<b>6. Adsorption von Lösungsmitteln auf <math>\text{Li}_x\text{Si}</math></b>	<b>139</b>
6.1. Adsorption von Wasser . . . . .	140
6.2. Adsorption von Dimethylcarbonat . . . . .	147
6.3. Adsorption von Diethylcarbonat . . . . .	155
6.4. Vergleichsmessungen von Diethylcarbonat auf Lithiumfolie . . . . .	160
6.5. Adsorption von Ethylencarbonat . . . . .	162
6.6. Adsorption von Dimethylsulfoxid . . . . .	169
6.7. Vergleich und Diskussion . . . . .	174
<b>7. Adsorptionsexperimente auf <math>\text{LiCoO}_2</math></b>	<b>177</b>
7.1. Adsorption von Wasser . . . . .	177
7.2. Adsorption von Kohlenstoffdioxid . . . . .	183
7.3. Adsorption von Ammoniak . . . . .	185
7.4. Adsorption von Dimethyl- und Diethylcarbonat . . . . .	189
7.5. Adsorption von Ethylencarbonat . . . . .	203
7.6. Adsorption von Dimethylsulfoxid . . . . .	209
7.7. Zusammenfassung und Vergleich . . . . .	217

<b>8. Vergleich der Adsorptionsexperimente auf <math>\text{Li}_x\text{Si}</math> und <math>\text{LiCoO}_2</math></b>	<b>221</b>
<b>9. Banddiagramm <math>\text{LiCoO}_2</math>-DEC-Li</b>	<b>225</b>
<b>V. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>229</b>
<b>VI. Anhang</b>	<b>235</b>
<b>A. Vergleichsmessungen: Adsorption auf Silizium</b>	<b>237</b>
A.1. Wasser . . . . .	238
A.2. Dimethylcarbonat . . . . .	239
A.3. Diethylcarbonat . . . . .	240
A.4. Ethylencarbonat . . . . .	241
A.5. Dimethylsulfoxid . . . . .	242
<b>B. Adsorptionsmechanismen von <math>\text{SO}_2</math> auf <math>\text{LiCoO}_2</math></b>	<b>245</b>
<b>C. Umrechnungstabelle <math>\text{meV} \leftrightarrow \text{cm}^{-1}</math></b>	<b>247</b>
<b>D. Schwingungsenergie von Fuchs-Kliewer-Phononen</b>	<b>249</b>
<b>Literatur</b>	<b>251</b>
<b>Veröffentlichungen, Konferenzbeiträge und betreute Arbeiten</b>	<b>271</b>
<b>Danksagung</b>	<b>273</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>275</b>





**Teil I.**

**Einleitung**



# Einleitung

Mit der Energiewende als Übergang von fossilen Energieträgern hin zu einer nachhaltigen Energieversorgung durch erneuerbare Energien rücken Batterien als Energiespeicher in den Fokus. Vor allem in der Elektromobilität sind Lithium-Ionen-Batterien eine vielversprechende Alternative zu fossilen Energieträgern wie Benzin oder Diesel-Kraftstoffen. So kamen in den vergangenen Jahren zahlreiche rein elektrische oder Hybrid-Fahrzeuge auf den Markt. Außerdem wurde von der Bundesregierung 2013 für das Jahr 2020 das Ziel von einer Million Elektrofahrzeugen in Deutschland ausgegeben [1]. Trotz finanzieller Förderung sind aber bis Ende des Jahres 2016 nur etwa 30000 Elektrofahrzeuge in Deutschland zugelassen [2]. Um die gesteckten Ziele des Klimaschutzes wie die Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes und die Begrenzung der globalen Erwärmung auf zwei Grad möglich zu machen [3], müssen weitere Anstrengungen insbesondere im Bereich Elektromobilität vollbracht werden, da der motorisierte Verkehr etwa dreißig Prozent der verbrauchten Endenergie ausmacht [2]. Als Hauptprobleme der geringen Durchsetzungskraft von Elektrofahrzeugen werden neben dem hohen Preis (89 %) und der geringen Reichweite (88 %) von drei von vier Personen die zu geringe Akku-Garantiezeit genannt [4], die sich aus der geringen Zyklenstabilität der Batterien ergibt. Um diese zu verbessern, müssen daher die Effekte, die die Effizienz und Stabilität einschränken, untersucht, verstanden und optimiert werden.

Daher ist es das Ziel dieser Arbeit die Effekte, die zum Verlust der Batteriekapazität und der geringen Lebenszeit von Batterien führen, zu untersuchen, um ein genaueres Verständnis der auftretenden Effekte zu erhalten. Prinzipiell ist bekannt, dass der Kapazitätsverlust maßgeblich mit der Bildung einer Grenzflächenschicht, einer sogenannten Solid Electrolyte Interface (SEI)-Schicht, zwischen Anode und Elektrolyt (meist eine Kombination mehrerer Lösungsmittel und Leitsalz in variabler Konzentration) sowie zwischen Kathode und Elektrolyt zusammenhängt [5, 6]. Diese Schicht besteht aus verschiedenen Produkten, die unter anderem Lithium enthalten. Da das Lithium in diesen Schichten fest gebunden ist, steht es nicht mehr für den Ladungsaustausch zur Verfügung, weshalb sich die Kapazität der Batterie verringert. Ebenso führen diese Schichten zu einer Erhöhung der Widerstände in der Batterie, was die Effizienz und Lebenszeit verringert. Neben der SEI-Bildung kann es während des Batteriebetriebs zu weiteren Alterungseffekten kommen. Hierzu zählen Risse im Kathodenmaterial (Cracking) [7, 8], Dendritenwachstum [9] oder Kontaktverlust des aktiven Materials zum Stromkollektor [10].

Generell ist die Bildung von SEI-Schichten komplex, da zahlreiche Faktoren, wie die Wahl der Elektroden und des Elektrolyts eine Vielzahl von Kombinationen zulässt. Somit ist es

eine Herausforderung, die Komponenten so zu wählen, dass eine SEI-Schicht entsteht, die die Batterie nicht oder nur schwach einschränkt; dass also nur eine dünne, für Lithium-Ionen durchlässige Reaktionsschicht gebildet wird.

Zur Betrachtung der Reaktivität können die Energieniveaus von Elektrode und Elektrolyt einbezogen werden [11]. Hierbei wird laut Goodenough *et. al.* an der Kathode eine oxidative Zersetzung des Lösungsmittels erwartet, während an der Anode eine Reduktion auftreten sollte [11]. Allerdings berücksichtigt dieses Modell keine katalytischen Effekte an der Oberfläche oder elektrochemische Effekte wie den Transfer von Lithium-Ionen, sodass auch andere Prozesse nicht ausgeschlossen werden können.

Zur experimentellen Untersuchung der SEI-Schichten wurden in der Literatur verschiedene Untersuchungsmethoden wie Photoemissionsspektroskopie [12], Infrarotspektroskopie [13] oder Rasterkraft- oder Rastertunnelmikroskopie [14, 15] eingesetzt. Hiermit konnte für die SEI auf Anoden eine Mosaikstruktur beobachtet, die beispielsweise Lithiumoxid und Lithiumcarbonat beinhaltet [16]. Zudem wurde eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Leitsalz beobachtet, welches je nach Wahl des Salzes beispielsweise zur Bildung von LiF oder LiCl führen kann, die unterschiedliche ionische Leitfähigkeiten aufweisen [17]. Bei Kathoden werden im Vergleich zur Anode dünnere SEI-Schichten beobachtet [18–20]. Diese bestehen aus einer Korrosionsschicht des Kathodenmaterials [19] sowie einer Zersetzungsschicht des Elektrolyts, die häufig Semicarbonate wie Lithiummethylcarbonat enthält [21, 22].

Die Bildung der Oberflächenschicht läuft dabei in drei Phasen ab: Zunächst kann es zur Bildung von Reaktionsschichten durch den Kontakt mit Luft oder anderen Gasen im Herstellungsprozess kommen. Außerdem wird eine Reaktionsschicht beim erstmaligen Kontakt mit dem Elektrolyt gebildet. Zuletzt kann es zu weiteren Reaktionen während des Laden und Entladens der Batterie kommen. Eine Veränderung des Kathodenmaterials kann beispielsweise bei Immersionsexperimenten beobachtet werden. Dort wurde beispielsweise von Takamatsu *et. al.* eine Oxidation des Lösungsmittels und eine Reduktion von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{LiCoO}_2$  beschrieben [19, 23].

Allerdings sind die genauen Prozesse, die zur Bildung der SEI-Schichten führen, unklar. Eine offene Frage ist, wie die Bildung der Reaktionsschicht abläuft: Hierbei sind sowohl chemische und elektrochemische Reaktionen denkbar. Ebenso ist ungeklärt, ob die kathodische SEI durch eine Oxidation oder eine Reduktion des Lösungsmittels zustande kommt. Zudem ist der Einfluss von Lösungsmittel und Leitsalz für den Aufbau nicht geklärt. Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Vorgänge an der Grenzfläche zu untersuchen und Erkenntnisse zu diesen offenen Fragen zu gewinnen.

Zum besseren Verständnis der auftretenden Prozesse ist es daher sinnvoll, das komplexe System an der Grenzfläche zu vereinfachen. Daher wurden keine komplexen Komposit-systeme als Elektrodenmaterial verwendet, sondern nur das reine, aktive Material. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Modellexperimente auf verschiedenen Elektrodenmaterialien durchgeführt, welche schrittweise mit nur einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht wurden. Hierzu wurden Adsorptionsexperimente des flüssigen Lösungsmittels auf gekühlten Proben durchgeführt. Durch die Nutzung von Modellexperimenten ergeben sich Einschränkungen

für die Untersuchungen. So können mit diesem Ansatz keine weitergehenden Reaktionen der SEI, zum Beispiel mit HF, welches aus der Reaktion von  $\text{LiPF}_6$  mit Wasser gebildet wird, beobachtet oder nachgewiesen werden [24], da für diese Modellexperimente kein Leitsalz verwendet wird.

Andererseits wird durch die Nutzung des reinen Elektrodenmaterials die Analyse vereinfacht, da außer der gebildeten Reaktionsschicht keine kohlenstoffhaltigen Produkte vorhanden sind, welche die Messungen überlagern. Außerdem können so glatte Proben vermessen werden, welche mit vielen experimentellen Methoden leichter zugänglich sind. Somit ermöglicht dieser Ansatz, die Reaktionsprozesse an der Oberfläche im Detail zu untersuchen. Mit dem Verständnis dieser Reaktionsprozesse können dann Rückschlüsse auf das komplexe Gesamtsystem gezogen werden.

Eine besondere Herausforderung für die Analyse der SEI-Schichten ist deren geringe Dicke von wenigen Nanometern [25]. Daher werden Messmethoden mit einer großen Oberflächensensitivität benötigt. Hierfür wurden in dieser Arbeit die Photoemissionsspektroskopie (XPS) und High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS) verwendet. Die XPS hat üblicherweise eine Eindringtiefe von wenigen Nanometern, welche durch Messungen am Synchrotron weiter reduziert werden kann. Mit der XPS kann die chemische Zusammensetzung und die elektronische Struktur des Systems untersucht werden. Bei der HREELS handelt es sich um eine schwingungsspektroskopische Methode, welche ausschließlich Informationen über die obersten Monolagen liefert. Mit dieser Methode können chemische Bindungen identifiziert werden. Aufgrund der komplementären Informationen von XPS und HREELS und der hohen Oberflächensensitivität beider Methoden stellen diese Methoden eine ideale Basis für die Untersuchung der chemischen und elektronischen Struktur der SEI dar.

Trotz der wichtigen Bedeutung der SEI-Bildung für die Lithium-Ionen-Batterie wurden bis heute keine detaillierten Modelluntersuchungen an Batterien mit diesen Techniken durchgeführt. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Schwierigkeit, die Elektrodensysteme  $\text{Li}_x\text{Si}$  und  $\text{LiCoO}_2$  kohlenstofffrei herzustellen. Eine weitere Ursache können Begrenzungen im HREELS mit nicht einkristallinen Proben sein, welche die Auflösung und Intensität der Spektren einschränken. Daher wurden bisher hauptsächlich einkristalline Proben für diese Messmethode verwendet [26–29].

Vergleichbare Messungen wurden jedoch mit einfacheren organischen Molekülen an definierten Oberflächen durchgeführt. So wurde von Freund *et. al.* die Adsorption von Methanol auf  $\text{Mg}(001)$  mit HREELS untersucht [30]. Dort konnte die Eignung dieser Methode für die Untersuchung dünner Reaktionsschichten und der Identifikation von Reaktionsprodukten nachgewiesen werden [30]. Außerdem wurden von Bozorgchenani *et. al.* Messungen des Batterie-Lösungsmittels Ethylencarbonat auf Metalloberflächen durchgeführt, welche mittels XPS untersucht wurden [31]. Hierbei konnte bei tiefen Temperaturen zunächst Physisorption nachgewiesen werden, bevor bei höheren Temperaturen Zersetzungsprodukte identifiziert werden konnten. Ein genauer Reaktionsmechanismus wurde hier jedoch nicht angegeben [31].

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Elektrodenmaterialien handelt es sich um Lithiumcobaltoxid als Kathodenmaterial und lithiiertem Silizium als Anodenmaterial. Ersteres ist aufgrund seiner hohen Kapazität und Spannung sowie seiner hohen Stabilität das meistgenutzte Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien [32]. Silizium ist aufgrund seiner hohen Spannung und Kapazität ebenfalls ein vielversprechendes Material, kommt aber noch nicht routinemäßig zum Einsatz, da eine starke Volumenausdehnung bei der Interkalation von Lithium-Ionen auftritt [33–37]. Die Ausdehnung führt dazu, dass große Spannungen im Silizium auftreten, welche zu Rissen und Brüchen im Silizium führen. Hierdurch wird eine ausgeprägte SEI-Schicht gebildet oder es kommt sogar zu Ablösung der Anode vom Stromkollektor [38, 39]. Daher müssen die Probleme mit der Volumenausdehnung für einen Einsatz in Batterien überwunden werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe von Modellexperimenten ein detaillierteres Verständnis der SEI-Bildung an Kathode und Anode zu entwickeln. Hierzu zählt die Identifikation der Reaktionspfade und Reaktionsprodukte: Hierbei soll untersucht werden, ob die Reaktionen und Reaktionsprodukte aus der Literatur bestätigt werden können. Außerdem sollen neue Erkenntnisse für mögliche Reaktionspfade der SEI-Bildung gewonnen werden, welche bisher noch nicht vollständig geklärt sind. Dabei ist es auch von Interesse, Einflüsse auf die Kathodenoberfläche zu untersuchen: Es stellt sich die Frage, ob Korrosionsreaktionen unter Änderung der Oxidationsstufe an der Oberfläche beobachtet werden können, ob also zum Beispiel eine Änderung der Oxidationsstufe von  $\text{Co}^{3+}$  auf  $\text{Co}^{2+}$  in Lithiumcobaltoxid auftritt.

Außerdem sollen detaillierte Erkenntnisse über die elektronische und ionische Struktur an der Grenzfläche gewonnen werden. So ist es beispielsweise von Interesse, den Elektronen- und Ionen-Transfer an der Grenzfläche zu untersuchen. Außerdem stellt sich die Frage, ob zusätzliche Defekt- oder Oberflächenzustände beobachtet werden können. Solche Zustände können den Elektronentransfer und somit Reaktionen an der Grenzfläche ermöglichen. Aus diesen Daten kann zudem ein Banddiagramm gewonnen werden, welches Informationen zur Bandanpassung und Doppelschichtbildung an der Grenzfläche ergibt. Damit soll versucht werden Informationen über die Reaktivität der Grenzfläche sowie über das Gleichgewicht der Lithium-Ionen an der Grenzfläche zu gewinnen.

Diese Arbeit lässt sich in mehrere Abschnitte gliedern. Zunächst werden in Kapitel 1 die grundlegenden Eigenschaften von Batterien sowie eine Übersicht über die gängigsten Kathoden- und Anodenmaterialien sowie Flüssigelektrolyte gegeben. Außerdem werden in diesem Kapitel die Grundlagen der Schwingungsspektroskopie sowie der Oberflächenchemie vorgestellt.

In Kapitel 2 werden die experimentellen Grundlagen beschrieben. Hierzu zählen die Präparationsmethode RF-Magnetron-Sputtern und der Aufbau und die Funktionsweise der Charakterisierungsmethoden XPS und HREELS. Zudem werden die auftretenden Effekte an Grenzflächen beschrieben.

In Kapitel 3 wird die Durchführung der Experimente beschrieben. Dazu werden die verwendeten Systeme wie XPS und HREELS vorgestellt. Außerdem wird das installierte

---

Kühlungssystem für Adsorptionsexperimente vorgestellt und das Vorgehen bei Adsorptionsexperimenten beschrieben.

In den Kapiteln 4 bis 9 werden die Messungen und Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Hierbei wird zunächst in Kapitel 4 auf die Präparation und Untersuchung der verwendeten Modellsysteme eingegangen. Hier wird zunächst die Herstellung und Analyse der lithiierten Silizium-Schichten beschrieben. Im Folgenden wird die Dünnschichtpräparation mittels RF-Magnetron-Sputtern vorgestellt, bevor im Weiteren genauer auf die Charakterisierung des Kathodenmaterials Lithiumcobaltoxid eingegangen wird. Hierzu wurde  $\text{LiCoO}_2$  zunächst mit verschiedenen Methoden wie XPS, Raman-Spektroskopie, XRD und Rasterelektronenmikroskop sowie elektrochemisch charakterisiert. Anschließend wird das HREEL-Spektrum vom Lithiumcobaltoxid vorgestellt und eine systematische Untersuchung der Spektren unter Variation der Parameter des HREELS an diesem Material beschrieben.

Im Kapitel 5 werden die Grenzflächenexperimente von Lithiumoxid, Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid auf Lithiumcobaltoxid beschrieben. Alle drei hier verwendeten Materialien stellen typische Bestandteile der SEI dar.

In Kapitel 6 und 7 werden die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente vorgestellt. Zunächst wird in Kapitel 6 die Adsorption verschiedener Lösungsmittel auf lithiiertem Silizium vorgestellt, bevor in Kapitel 7 die Adsorptionsexperimente auf Lithiumcobaltoxid gezeigt werden. Dort werden zunächst Probemoleküle wie Wasser, Kohlenstoffdioxid und Ammoniak adsorbiert. Anschließend folgen die Ergebnisse der Adsorption verschiedener Lösungsmittel auf Lithiumcobaltoxid. Ein Vergleich der Adsorptionsexperimente auf lithiiertem Silizium und Lithiumcobaltoxid wird in Kapitel 8 durchgeführt.

Abschließend wird in Kapitel 9 das Gesamtbanddiagramm der  $\text{LiCoO}_2$ -Li-Zelle vorgestellt, welches aus den zuvor durchgeführten Grenzflächenexperimenten gewonnen wurde.





**Teil II.**

## **Grundlagen**



# 1. Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel wird der Aufbau von Lithium-Ionen-Batterien sowie deren Eigenschaften beschrieben. Dabei wird zunächst ein Überblick über die Entwicklung der Batterien gegeben, bevor die Funktionsweise der Batterie dargestellt wird und die einzelnen Komponenten separat erläutert werden. Außerdem werden die Grundlagen der SEI-Bildung, die zu Kapazitätsverlusten in Batterien führt, sowie der aktuelle Stand der Forschung in diesem Bereich erläutert.

## 1.1. Grundlagen der Batterien

### 1.1.1. Rückblick

Die Speicherung von elektrischer Energie mit Hilfe von Batterien ist bereits seit dem Ende des 19. Jahrhunderts möglich. Im Laufe der Zeit entwickelte sich die Batterie mit der Entstehung neuer technischer Geräte immer weiter - getrieben von der Entwicklung von Telegraphen und Telefonen bis zu Smartphones und elektrischen Fahrzeugen.

Der erste Meilenstein für die Entwicklung von Batterien stammte von Alessandro Volta, der 1800 durch das Verbinden von Zink- und Kupferplatten, welche durch ein in Elektrolyt getränktes Tuch verbunden waren, elektrische Ströme erzeugen konnte [32]. Bei diesem Versuchsaufbau wird das unedlere Metall - in diesem Fall das Zink - aufgelöst. Die Zelle von Volta hatte jedoch nur eine kurze Lebenszeit, da sich der Elektrolyt unter der Bildung von Wasserstoff zersetzte, was einen hohen elektrischen Widerstand zur Folge hatte.

Um dieses Problem zu lösen, entwickelte John Frederic Daniell 1836 das Daniell-Element. Hierbei wurden zwei getrennte Elektrolyte für Kathode und Anode verwendet, welche durch eine poröse Keramik getrennt waren, welche den Transfer von Ionen ermöglichte.

Grundsätzlich haben alle Batterietypen gemein, dass sie aus zwei Elektroden bestehen, einer Kathode und einer Anode. An der Anode werden während des Entladens Elektronen frei, die über den angeschlossenen Verbraucher zur Kathode wandern, wo die Elektronen benötigt werden.

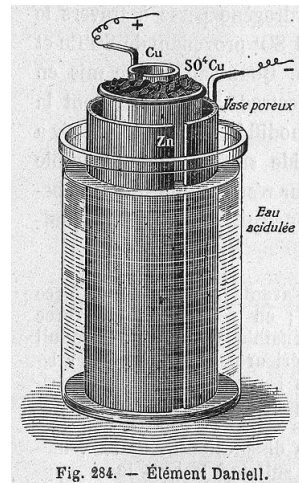
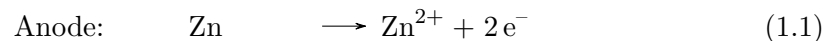


Abbildung 1.1.: Illustration eines Daniell-Elements von 1904 (aus [40]).



Beide gerade beschriebenen Batterien haben gemeinsam, dass der Strom nur unter Zersetzung des unedleren Zinks zustande kommt. Da die chemischen Reaktionen nicht umkehrbar sind, handelt es sich bei diesen Batterien um sogenannte Primärzellen, welche nicht wieder aufladbar sind.

Als Weiterentwicklung der Primär-Batterien wurden sogenannte Sekundärzellen entwickelt, welche geladen und entladen werden und somit mehrfach verwendet werden können. Der bekannteste Typ dieser Batterien - die Bleibatterie - wurde 1859 von Gaston Planté entwickelt [32] und ist bis heute in Anwendungen, bei denen große Ströme notwendig sind und Größe und Gewicht eine untergeordnete Rolle spielen, in Betrieb. Bei dieser Batterie werden zwei Bleielektroden, von denen eine eine Bleioxidschicht an der Oberfläche aufweist, verwendet. Als Elektrolyt fungiert dabei Schwefelsäure:



1899 wurde von Waldemar Jungner die Nickel-Cadmium-Batterie entwickelt, welche auf Nickel- und Cadmium-Elektroden basiert. Diese Batterie zeichnet sich im Vergleich zu der Bleibatterie durch eine deutlich höhere Energiedichte aus, ist allerdings auch wesentlich teurer. Dennoch blieb dieser Typ bis etwa 1990 der meistgenutzte Batterietyp, bevor Lithium-Ionen-Batterien den größten Marktanteil übernahmen.

1967 wurde die Nickel-Metallhydrid-Batterie entwickelt, welche aus einer Nickelhydroxid-Anode und einer Metallhydrid-Kathode besteht. Diese Batterie verzichtet im Gegensatz zur Nickel-Cadmium-Batterie auf das giftige Cadmium. Außerdem konnte gegenüber der NiCd-Batterie eine fast doppelt so große Energiedichte erreicht werden.

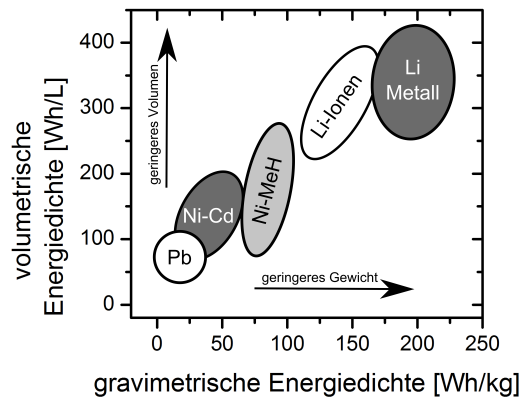


Abbildung 1.2.: Entwicklung der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte für verschiedene Batteriesysteme (nach [41]).

### 1.1.2. Lithium-Ionen-Batterie

Um die Energiedichte bei geringem Gewicht weiter zu erhöhen, wurde Lithium als Metall mit der geringsten Dichte von  $0,53 \text{ g/cm}^3$  in Betracht bezogen [41]. Außerdem besitzt Lithium mit  $-3,04 \text{ V}$  gegenüber eine Standard-Wasserstoffelektrode das höchste elektrochemische Potential [41], was eine große Batteriespannung ermöglicht. Ein Überblick über die Energiedichten verschiedener Batteriesysteme ist in Abbildung 1.2 gezeigt. Hier zeigt sich, dass mit fortschreitender Entwicklung eine Zunahme der volumetrischen und gravimetrischen Energiedichte erreicht werden konnte.

Lithium-Ionen-Batterien basieren auf der Interkalation von Lithiumatomen in die Anode und die Kathode. Die erste auf Lithium basierende Interkalationsbatterie wurde 1972 von Exxon entwickelt [42]. Dort wurde Lithium als Anode und Titansulfid ( $\text{TiS}_2$ ), dem damals besten bekannten Interkalationsmaterial, als Kathode entwickelt. Aufgrund von Dendritenbildung durch chemische Reaktionen von Elektrolyt mit der hochreaktiven Lithium-Anode und der daraus resultierenden Explosionsgefahr hat sich dieses System jedoch nicht durchgesetzt. Um diese Gefahr auszuschließen, wurden in der Folgezeit verschiedene Oxide untersucht, welche außerdem höhere Kapazitäten und Spannungen ermöglichten. Durchgesetzt haben sich heutzutage Lithium-Metall-Oxide der Form  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$  oder  $\text{Mn}$ ), welche erstmals von John Goodenough 1980 benutzt wurden [43] und bis heute die gängigsten Kathodenmaterialien darstellen.

1991 brachte Sony die sogenannte Sony-Zelle, die kein metallisches Lithium verwendet und somit keine Sicherheitsprobleme aufwies, auf den Markt. Als Kathode wurde das von Goodenough entwickelte  $\text{LiCoO}_2$  genutzt und als Anode wurde amorpher Kohlenstoff verwendet. Zwischen den beiden Elektroden wurde ein Flüssigelektrolyt eingesetzt, der aus organischen Lösungsmitteln sowie Leitsalzen besteht und Lithium-Ionen-Transfer zulässt. Der grundlegende Aufbau von kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien entspricht bis heute weitgehend dieser Zelle, daher wird im Folgenden das Funktionsprinzip und die einzelnen Komponenten detailliert beschrieben.

In Abbildung 1.3a ist eine schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie dargestellt. Beim Laden der Batterie wird Lithium in das Anodenmaterial interkaliert. An der Kathode

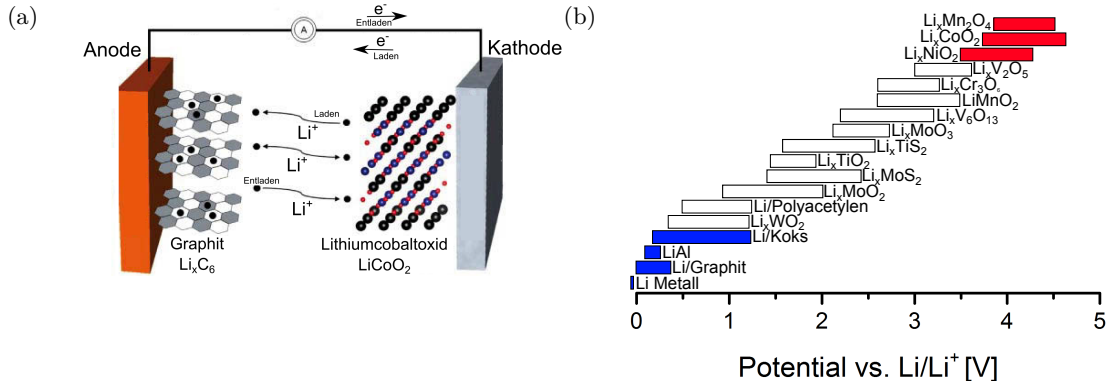
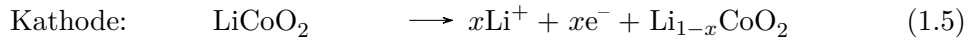
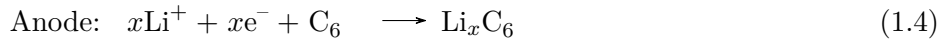


Abbildung 1.3.: (a) Schematische Darstellung des Aufbau einer Lithiumionenbatterie (aus [32], bearbeitet). (b) Potential verschiedener Elemente gegen  $\text{Li/Li}^+$  (nach [44]).

findet währenddessen die Oxidation durch das Extrahieren von Lithium statt:



Da sich die Energie einer Batterie aus

$$E = \int U(C) dC \quad (1.6)$$

ergibt [45], ist eine große Spannungsdifferenz  $U$  zwischen Anode und Kathode wichtig, um eine möglichst hohe Energiedichte der Batterie zu erreichen. Dabei ist  $C$  die transferierte Ladung. Um die Energiedichte zu maximieren, ist es daher entscheidend, eine möglichst große Spannungsdifferenz zu erzielen. In Abbildung 1.3b ist eine Übersicht des Potentials verschiedener Materialien gegenüber  $\text{Li/Li}^+$  gezeigt. Als Anodenmaterial eignen sich dabei insbesondere die blau markierten Verbindungen, für die Kathode die rot markierten Materialien. Die Kombination zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ist mit einer Spannungsdifferenz zwischen 3,5 V und 4,2 V abhängig vom Ladestand der Batterie im oberem Bereich anzusiedeln. Nichts desto trotz gibt es Bemühungen, die Spannung weiter zu steigern, zum Beispiel durch die Nutzung von Lithium-Übergangsmetall-Phosphoolivinen  $\text{LiMPO}_4$ , die Spannungen von knapp unter 5 V erreichen können [46].

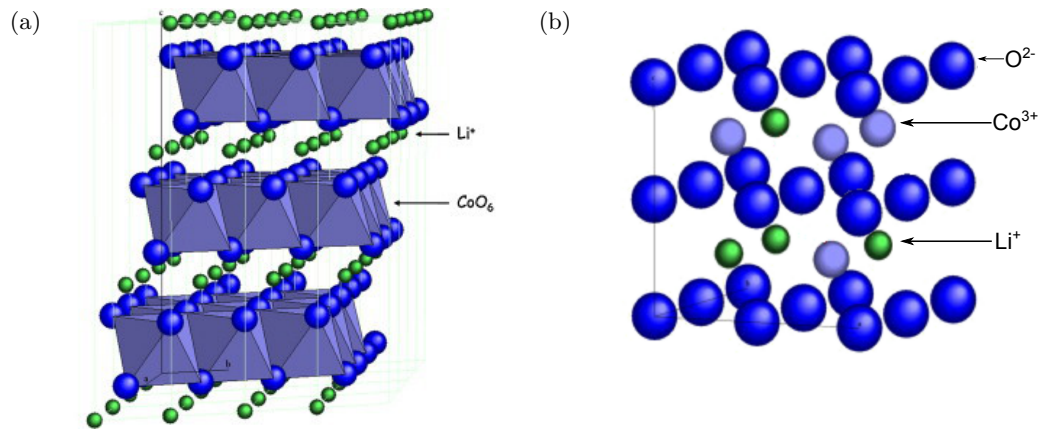
Da in dieser Arbeit die Grenzflächenbildung mit dem Elektrolyt an  $\text{LiCoO}_2$  (Kathode) und an lithiiertem Silizium (Anode) untersucht wird, werden die Funktionen und Eigenschaften der einzelnen Bestandteile im Folgenden separat detailliert diskutiert.

## Kathode

Eine Übersicht häufig untersuchter Kathodenmaterialien ist in Tabelle 1.1 zusammengestellt. Häufig wird in Lithium-Ionen-Batterien aufgrund einer hohen Spannung und einer guten Stabilität Lithiumcobaltoxid verwendet. Dieses Material wurde auch in dieser Arbeit als Kathodenmaterial verwendet.

Anode	Theoretische Kapazität [mAh/g]	Tatsächliche Kapazität [mAh/g]	Potential gg. Li/Li <sup>+</sup> [V]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
LiCoO <sub>2</sub>	274	150	3,9	5,1
LiNiO <sub>2</sub>	275	215	3,7	4,7
LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	280	130	3,8	4,6
LiNi <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	278	160	3,8	3,6
LiFePO <sub>4</sub>	170	160	3,4	3,6

Tabelle 1.1.: Eigenschaften verschiedener Kathodenmaterialien (nach [32]).

Abbildung 1.4.: (a) Hochttemperaturphase von LiCoO<sub>2</sub> (b) Tieftemperaturphase von LiCoO<sub>2</sub> (aus [48], bearbeitet).

LiCoO<sub>2</sub> kommt in zwei Phasen vor, einer Hochttemperaturphase (HT-LiCoO<sub>2</sub>) und einer Tieftemperaturphase (LT-LiCoO<sub>2</sub>). Die Benennung der beiden Phasen stammt von der Präparationstemperatur der jeweiligen Phase. So wird bei Temperaturen um 400° C meist die LT-Phase gebildet, während bei höheren Temperaturen die HT-Phase gebildet wird [47]. Ein Überblick der Strukturen der beiden Phasen ist in Abbildung 1.4 gezeigt. Eine detaillierte Beschreibung der beiden Phasen ist in der Arbeit von Ensling zu finden [47], daher werden im Folgenden nur die entscheidenden Eigenschaften diskutiert.

Die Tieftemperaturphase ist der Raumgruppe Fd3m zuzuordnen. Dabei sind die Sauerstoffatome in der kubisch dichtesten Packung angeordnet. Zwischen diesen Schichten sind abwechselnd Schichten aus  $\frac{1}{4}$  Li und  $\frac{3}{4}$  Co sowie  $\frac{3}{4}$  Li und  $\frac{1}{4}$  Co eingebaut [49]. Die Gitterparameter der LT-Phase sind  $a = 2,823 \text{ \AA}$  und  $c = 13,84 \text{ \AA}$  [50].

Die Hochttemperaturphase weist eine hexagonale Kristallstruktur der Raumgruppe R-3m auf. Sie besteht aus Sauerstoffatomen, die im kubisch dichtesten Gitter angeordnet sind [51]. In den Oktaederlücken befinden sich schichtweise wechselnde Ebenen aus Lithium- und Cobaltionen. Typische Gitterparameter für die Hochttemperaturphase sind  $a = 2,815 \text{ \AA}$  und  $c = 14,05 \text{ \AA}$  [50, 52].

Die LT-Phase weist im Vergleich zur HT-Phase eine höhere Reaktivität mit Elektrolyten sowie einen geringeren Lithium-Ionen-Transport auf, wodurch diese Phase weniger gut für Batterien geeignet ist [48, 53]: So wurde von Kang *et. al.* für LT-LiCoO<sub>2</sub> eine Entladekapazität von ca. 80 mAh/g gemessen, während HT-LiCoO<sub>2</sub> eine Kapazität von etwa 130 mAh/g besitzt [50]. Somit unterscheiden sich die elektrochemischen Eigenschaften trotz

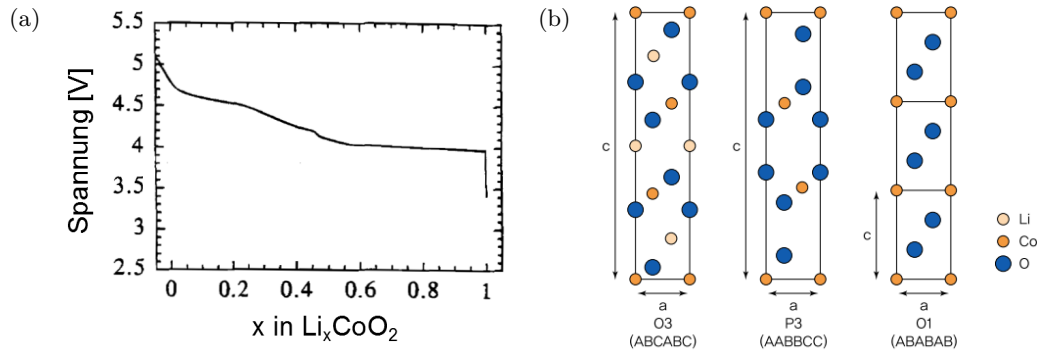


Abbildung 1.5.: (a) Potential von  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  in Abhängigkeit des Lithiumgehalts (aus [54], bearbeitet). (b) Phasenübergänge in  $\text{LiCoO}_2$  mit variierendem Lithiumgehalt (aus [32]).

der geringen strukturellen Unterschiede erheblich.

In Abbildung 1.5a ist die Spannung von HT- $\text{LiCoO}_2$  gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  in Abhängigkeit des Lithiumgehalts aufgetragen. Dabei fällt auf, dass beim Laden zunächst ein steiler Anstieg beobachtet wird ( $x > 0,93$ ), gefolgt von einem Plateau bei einer Spannung von etwa 4 V, welches sich durch eine Phasenumwandlung begründen lässt. Diese Umwandlung zeigt anhand der Atompositionen der Elementarzellen, wie sie in Abbildung 1.5b gezeigt sind.

Das voll lithiierte  $\text{LiCoO}_2$  zeigt die bereits beschriebene, ursprüngliche O3- $\text{LiCoO}_2$  Struktur. Diese Struktur bleibt bis zum Phasenübergang bei  $x = 0,93$  stabil. Im Bereich des Plateaus findet schrittweise ein Phasenübergang der O3-Phase in eine P3- und O3-Mischphase statt, bei der die Stapelfolge von ABCABC zu AABBCC geändert wird. Da die Cobalt-Sauerstoff-Bindungen jedoch beibehalten werden ist der Phasenübergang reversibel. Im Bereich unterhalb von  $x = 0,5$  findet ein weiterer Phasenübergang in die O1-Phase statt, welcher jedoch nicht reversibel ist [55]. Daher werden auf Lithiumcobaltoxid basierende Batterien nur im Bereich zwischen  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  und  $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$  betrieben. Im Bereich zwischen  $x = 0,5$  und  $x = 1,0$  nimmt der Gitterparameter  $c$  mit geringer werdendem Lithiumanteil um etwa 2 % zu, da es zu einer Abstoßung der negativ geladenen Sauerstoffionen kommt [56].

Die Kapazität von Lithium-Cobalt-Oxid beim Laden von  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  zu  $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$  entspricht 137 mAh/g bzw.  $51\text{-}69 \mu\text{Ah}/\mu\text{m}\cdot\text{cm}^2$  als gravimetrische bzw. volumetrische Kapazität [57]. Da die Kapazität einer Lithium-Ionen-Batterie üblicherweise durch die Kapazität der Kathode begrenzt ist, entspricht diese Kapazität somit auch der Gesamtkapazität der Batterie.

## Anode

Für die Wahl eines geeigneten Anodenmaterials in Lithium-Ionen-Batterien sind ein niedriges Standardpotential, eine hohe Reversibilität und die Fähigkeit, möglichst viel Lithium pro Formelmasse zu speichern, entscheidend. In Tabelle 1.2 ist eine Übersicht über verschiedene Anodenmaterialien und deren Kapazität, Potential und Dichte gezeigt.

In den heutzutage hergestellten Batterien werden größtenteils Graphitanoden verwendet. Diese bieten den Vorteil, dass Lithium in einem stabilen Zustand eingelagert werden kann und somit das Risiko durch die hohe Reaktivität gegenüber Lithium-Metall reduziert wird.



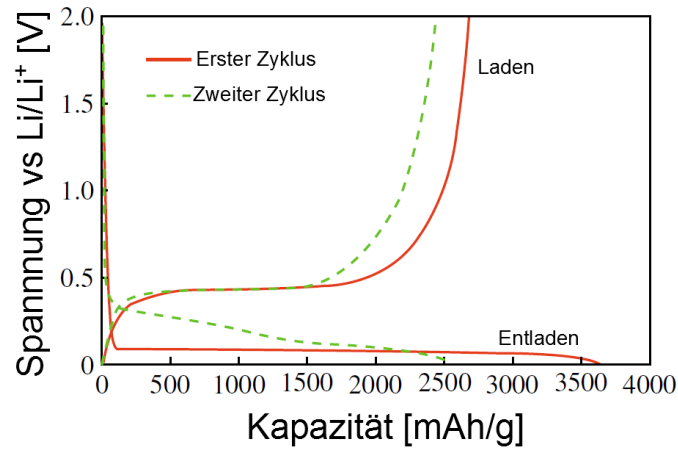


Abbildung 1.6.: Potential einer Silizium-Anode während des ersten (durchgezogene Linie) und zweiten (gestrichelte Linie) Lade-Entlade-Zyklus (aus [59], bearbeitet).

Außerdem ist das Potential von Lithium in Graphit nah an dem von reinem Lithium, sodass die Spannung nicht wesentlich verringert wird. Gemäß der Reaktionsgleichung



kann hierbei ein Lithiumatom pro sechs Kohlenstoffatomen eingelagert werden. Das Lithium wird dabei zwischen den Graphitlagen interkaliert. Durch die Einlagerung findet eine Volumenausdehnung um etwa 10 Prozent statt [58].

Als Alternative zu Graphitanoden bietet sich Silizium an. Dieses besitzt zwar ein höheres Potential gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (siehe Abbildung 1.3b) - allerdings ist die theoretische Kapazität im Vergleich zur  $\text{Li}_x\text{C}_6$  deutlich größer. Obwohl Silizium ein vielversprechendes Anodenmaterial ist, werden drastische Kapazitätsverluste während dem Zyklieren beobachtet, welche durch eine große Volumenänderung von bis zu 400 % begründet werden [32]. Diese Volumenänderung führt zu einer Pulverbildung des Materials, wodurch viel Material den Kontakt zum Stromkollektor verliert und es zu einer großflächigen SEI-Bildung kommt.

Der Mechanismus, mit dem Lithium in kristallines Silizium interkaliert, unterscheidet sich zwischen dem ersten und dem zweiten Lade-Entlade-Zyklus, wie anhand des Spannungsprofils in Abbildung 1.6 zu sehen ist. Während im ersten Zyklus eine Zweiphasenregion beim Entladen bei etwa 0,1 V vorliegt, kann diese bei dem folgenden Zyklus nicht mehr beobachtet werden. Mittels XRD-Analyse lässt sich der Reaktionsmechanismus des ersten Zyklus wie folgt beschreiben [60]:

Anode	Theoretische Kapazität [mAh/g]	Tatsächliche Kapazität [mAh/g]	Potential gg. $\text{Li}/\text{Li}^+$ [V]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Li Metall	3800	-	0,0	0,535
Graphit	372	360	0,1	2,2
Silizium	35	1000	0,16	2,36
Zinn	790	700	0,4	7,3

Tabelle 1.2.: Eigenschaften verschiedener Anodenmaterialien (nach [32]).

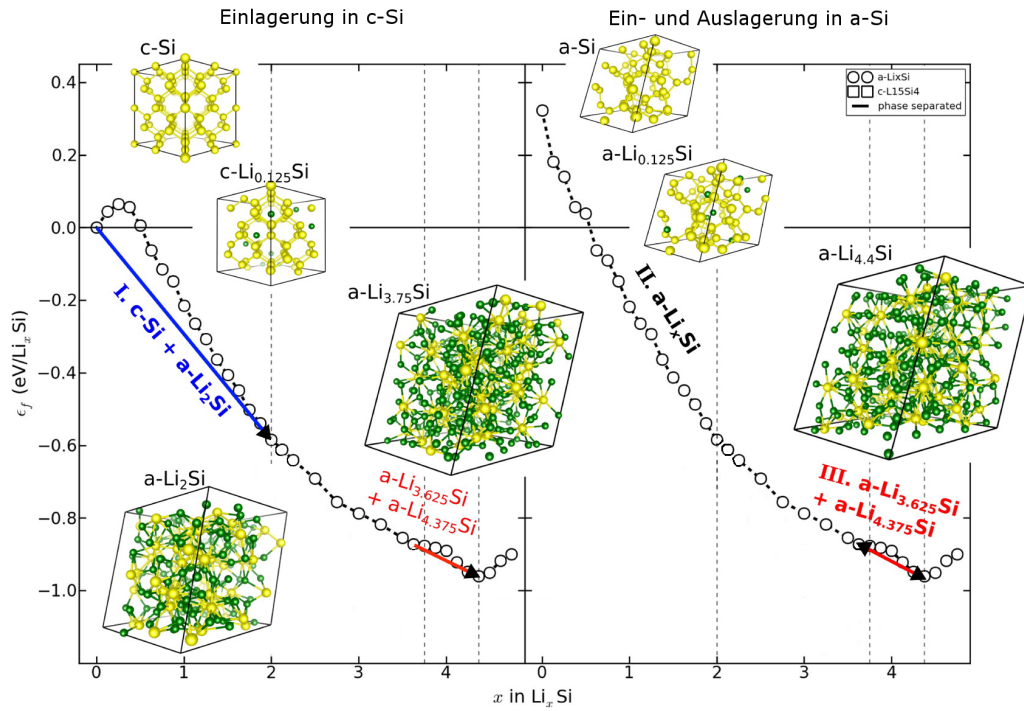
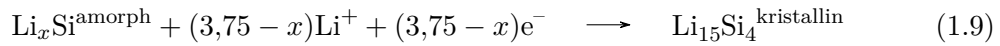
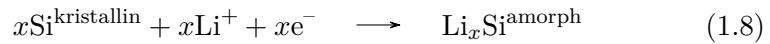
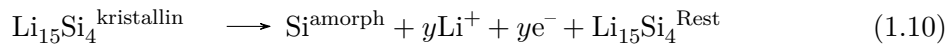


Abbildung 1.7.: Bildungsenergien für verschiedene  $\text{Li}_x\text{Si}$ -Phasen für amorphes und kristallines Silizium (aus [61], bearbeitet).

Entladen:



Laden:



Während des ersten Entladens von Lithium in kristallines Silizium wird dieses im Zweiphasenbereich fortlaufend unter Bildung von  $\text{Li}_x\text{Si}$  amorph. Bei einem Potential von etwa 60 mV findet ein plötzlicher Phasenübergang zu  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  statt. Während des ersten Ladens bildet sich anstelle des ursprünglich kristallinen Siliziums amorphes Silizium. In den folgenden Zyklen finden nur noch die Reaktionen 1.9 und 1.10 statt [60].

Der hier vorgestellte Mechanismus geht von kristallinem Silizium als Ursprungsmaterial aus. Die Unterschiede zwischen amorphem und kristallinem Silizium wurden von Rohrer *et. al.* untersucht [61, 62] und sind in Abbildung 1.7 zusammengefasst. Betrachtet man zunächst die Interkalation in kristallines Silizium in der linken Bildhälfte, ergibt sich zunächst ein Bereich bis  $x = 0,5$ , in dem die Amorphisierung des Siliziums beginnt. Da die Bildungsenergie mit steigender Lithierung abnimmt, bildet sich bis  $x = 2$  ein Zweiphasengebiet aus kristallinem Silizium und amorphem  $\text{Li}_2\text{Si}$ . Für größere  $x$  findet anschließend eine homogene Lithium-Zunahme statt. Bei der anschließend Auslagerung ergibt sich zunächst eine Zweiphasenregion (rot), gefolgt von einer homogenen Delithierung.

Elektrolyt	$T_{\text{schmelz}}$ [°C]	$T_{\text{siede}}$ [°C]	Dielektr. Konst.	Viskos. $\mu$ [cP]	Ion. Leitf. <sup>a</sup> [mS/cm]
Ethylencarbonat (EC)	39	248	90	1,86	-
Propylencarbonat (PC)	-49	232	64	2,53	5,8
Dimethylcarbonat (DMC)	1	90	3,11	0,59	7,1
Diethylcarbonat (DEC)	-43	127	2,87	0,75	3,1
Dimethylsulfoxide (DMSO)	18	189	47	1,99	-

Tabelle 1.3.: Eigenschaften verschiedener Elektrolytbestandteile (nach [32]).

<sup>a</sup>Leitfähigkeit in 1-molarer LiPF<sub>6</sub>.

Der Prozess der Delithiierung findet in umgekehrter Reihenfolge auch bei der Einlagerung in amorphes Silizium (rechte Bildhälfte) statt.

Aus den Berechnungen geht ebenfalls hervor, dass der Übergang von der  $c\text{-Li}_{3,75}\text{Si}/a\text{-Li}_2\text{Si}$  als kritisch eingestuft wird, da es dort zu inhomogenen Ausdehnungen kommt [61]. Eine Vermeidung dieses Übergangs kann somit eine Strategie darstellen, den schnellen Kapazitätsverlust von Silizium deutlich zu verlangsamen. Eine weitere Möglichkeit, die bereits experimentell umgesetzt wird, ist die Nutzung von niederdimensionalen nanostrukturierten Systemen, wie z.B. Silizium-Nanoröhrchen [60].

## Elektrolyt

Der Elektrolyt befindet sich zwischen Kathode und Anode, sodass Lithium-Ionen zwischen den beiden Elektroden transportiert werden können, aber kein Transport von Elektronen möglich ist. Im Einsatz in realen Batteriesystemen wird eine Mischung verschiedener organischer Lösungsmittel und Leitsalze verwendet. Das Leitsalz sorgt dabei für die Leitfähigkeit der Lithium-Ionen im Elektrolyt. Für die ideale Wahl des Elektrolyten spielen neben einer hohen ionischen Leitfähigkeit auch die Stabilität des Elektrolyts gegenüber der Elektrode sowie die Temperaturstabilität eine entscheidende Rolle.

Da Flüssigelektrolyte wenig temperaturbeständig sind, können anstelle der Verwendung organischer Lösungsmittel auch Feststoffelektrolyte verwendet werden. Diese bieten nach aktuellem Stand der Forschung eine vergleichbare Leitfähigkeit, sind dafür aber zusätzlich thermisch stabiler. Durch das Fehlen von brennbaren Komponenten sind die Feststoffelektrolyte zudem sicherer gegenüber organischen Lösungsmitteln. Ein gängiger Feststoffelektrolyt, welches auch in der Arbeitsgruppe Jaegermann verwendet wird, ist LiPON [63]. LiPON kann als dünne Schicht abgeschieden werden und ist daher für Dünnschichtbatterien relevant [64]. Da LiPON im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht wurde, werden im Folgenden weitere Details von organischen Lösungsmitteln beschrieben.

Zur Charakterisierung der Eigenschaften von Elektrolyten sind in Tabelle 1.3 exemplarisch einige Eigenschaften verschiedener gängiger Lösungsmittel aufgeführt. Für eine möglichst effiziente Batterie wird eine hohe dielektrische Konstante benötigt, da diese zu einer schwächeren Anziehung von Anionen und Kationen des Leitsalzes beiträgt:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (1.11)$$

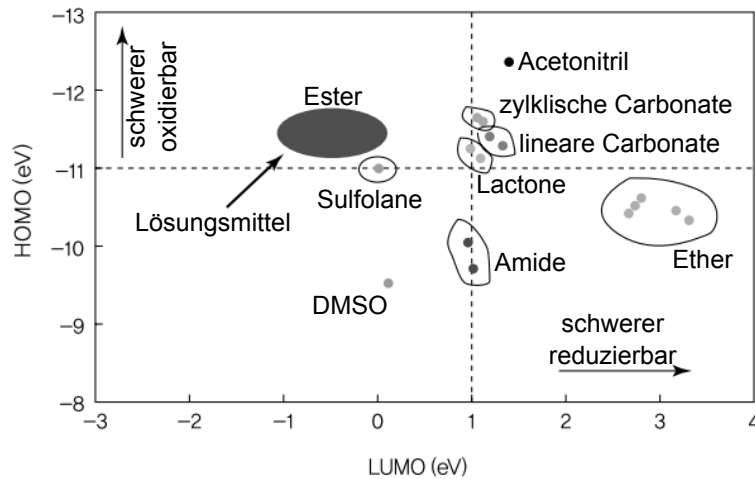


Abbildung 1.8.: Übersicht der HOMO und LUMO-Positionen bezogen auf das Vakuumniveau (aus [32], bearbeitet).

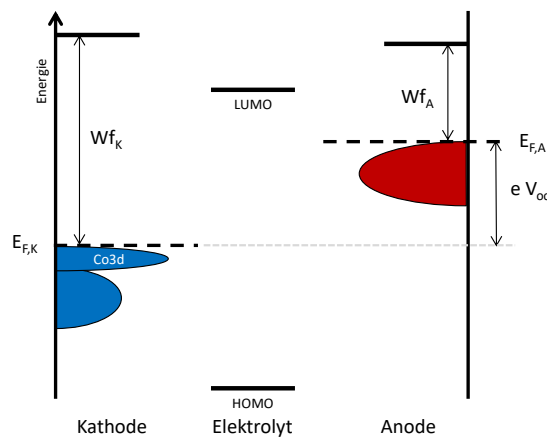


Abbildung 1.9.: Schematisches Energiediagramm einer Batterie.

Dies trägt zu einer höheren Konzentration von Lithium-Ionen im Elektrolyt bei und erhöht somit die ionische Leitfähigkeit. Außerdem ist eine geringe Viskosität wichtig, da diese gemäß Stokescher Gleichung zu einer hohen Bewegungsgeschwindigkeit der Lithium-Ionen führt.

Da es unter den zur Verfügung stehenden Materialien keine ideale Kombination aus geringer Viskosität und hoher dielektrischen Konstante gibt, werden in kommerziellen Zellen stets Mischungen verschiedener Lösungsmittel verwendet, da damit höhere ionische Leitfähigkeiten erreicht werden können. So erreicht nach Tabelle 1.3 Dimethylcarbonat zwar eine Leitfähigkeit von  $7,1 \text{ mS/cm}$ , eine Mischung aus EC und DMC im Volumenverhältnis 1:1 erlaubt dagegen eine deutlich höhere Leitfähigkeit von  $11,6 \text{ mS/cm}$ .

In Abbildung 1.8 sind die Positionen der HOMO- und LUMO-Level verschiedener Lösungsmittel bezogen auf das Vakuumniveau aufgetragen. Generell zeigt sich, dass die typischerweise verwendeten Lösungsmittel einen großen energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO besitzen.

Aus der Lage dieser Energieniveaus ergeben sich nach Goodenough *et. al.* Information

über das Stabilitätsfenster der Lösungsmittel gegenüber Reduktion bzw. Oxidation [11]. In Abbildung 1.9 ist eine Kathode, eine Anode und ein Elektrolyt mit HOMO- und LUMO-Level dargestellt. Abhängig von der Wahl des Materialsystems besitzen Anode und Kathode unterschiedliche elektrochemische Potentiale  $E_{F,A}$  und  $E_{F,K}$ . Die Differenz der beiden elektrochemischen Potentiale ergibt dabei die offene Zellspannung  $V_{oc}$  der Batterie:

$$eV_{oc} = E_{F,A} - E_{F,K} \quad (1.12)$$

Liegt das HOMO-Level des Elektrolyts bei einer höheren Energie als das Fermilevel der Kathode, so ist ein Elektronentransfer vom Elektrolyt zur Kathode möglich; der Elektrolyt wird oxidiert. Analog dazu kann an der Anodenseite eine Reduktion des Elektrolyten stattfinden, wenn das LUMO-Level tiefer als  $E_{F,A}$  liegt [11]. Daraus ergeben sich als ideale Elektrolyte die Lösungsmittel, die ein niedrig liegendes HOMO-Level (hohes Ionisationspotential), aber ein hoch liegendes LUMO-Level (kleine Elektronenaffinität) aufweisen.

Aus den Positionen von HOMO und LUMO in Abbildung 1.8 erkennt man, dass alle gängigen Lösungsmittel wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat ein sehr tiefliegendes HOMO-Level aufweisen, sodass nach Goodenough *et. al.* für voll-lithiiertes  $\text{LiCoO}_2$  keine Oxidation des Elektrolyts zu erwarten ist. Das HOMO-Level von DMSO liegt ebenfalls unterhalb des Valenzbandes von  $\text{LiCoO}_2$ . Allerdings ist hier der Abstand deutlich kleiner, sodass bereits eine schwächere Verschiebung zu einer Reaktion führen könnte.

Aus der Literatur zeigt sich jedoch, dass dieses Modell die Batterie nicht vollständig beschreibt, da trotz der großen energetischen Abstände Reaktionsschichten auftreten [12, 13, 65]. Hierbei können weitere Effekte, wie zum Beispiel katalytische Effekte oder der Transfer von Lithium-Ionen zwischen Elektrode und Elektrolyt, beitragen. Diese können zur Bildung neuer Zustände an der Grenzfläche führen, die im Modell von Goodenough *et. al.* nicht berücksichtigt sind. Eine genauere Beschreibung der SEI-Bildung und möglicher Reaktionsmechanismen wird in folgenden Abschnitt vorgestellt.

### SEI-Bildung

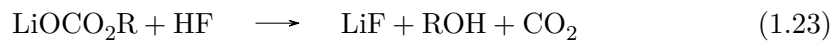
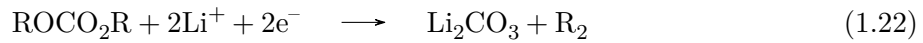
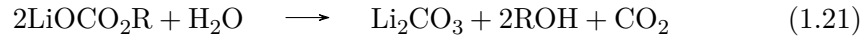
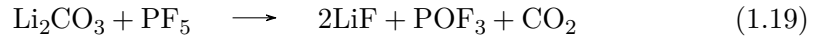
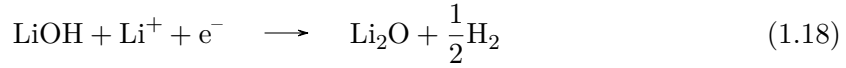
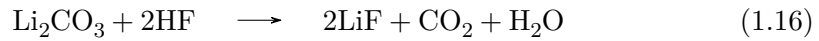
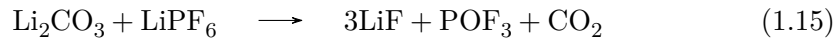
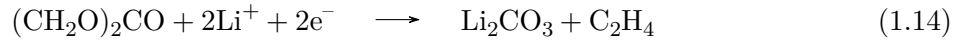
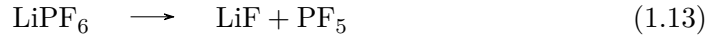
Die Bildung einer SEI tritt an allen Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt in einer Batterie auf. Daher ist es von entscheidender Bedeutung die Bildung der SEI zu untersuchen und damit zu optimieren. Dabei spielen Parameter wie die Dicke der SEI-Schicht oder die Frage nach der Stabilität der SEI während des Laden und Entladens eine entscheidende Rolle.

In bisherigen Untersuchungen wurden meist Anodenmaterialien untersucht [6, 12], allerdings bilden sich SEI-Schichten auch an der Kathode. Dort sind die Reaktionen jedoch meist deutlich schwächer. In den vergangenen Jahren wurde zunehmend die Bedeutung der kathodischen SEI erkannt, sodass deren Bildung genauer untersucht wurde [19, 20].

Grundsätzlich kann zwischen zwei Prozessen unterschieden werden, die zur SEI-Bildung führen. Zunächst treten erste Reaktionen auf, wenn die Elektrode in Kontakt mit dem Elektrolyt gebracht wird. Zusätzlich können weitere Reaktionen beim Laden auftreten:

Beispielsweise steigt das Potential der Kathode beim Laden an, wodurch eine Oxidation des Elektrolyts möglich werden kann. Typische SEI-Produkte an der Anode sind  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  oder Produkte, die durch Reaktion des Elektrolyts mit Lithium entstehen können. An der Kathode werden meist Semicarbonate beobachtet.

Prinzipiell ist die Bildung einer SEI an einem realen System mit Leitsalz sehr komplex, wie eine Auswahl an möglichen Reaktionen mit Flüssigelektrolyt aus theoretischen Berechnungen sowie Experimenten zeigen [66]:



Die Reaktionsprodukte lassen sich anhand ihres Aggregatzustands in verschiedene Gruppen einteilen:

- fest: Feststoffe wie Lithiumfluorid oder Lithiumcarbonat
- flüssig: Flüssigkeiten wie Wasser oder Alkohole
- gasförmig: Gase wie Kohlenstoffdioxid oder Wasserstoff

Abhängig von der Untersuchungsmethode können nur bestimmte Bestandteile der SEI identifiziert werden. So können zum Beispiel bei Immersionsexperimenten mit anschließendem Trocknen oder Abpumpen keine Flüssigkeiten oder Gase identifiziert werden. Wird die Probe zusätzlich mit einem Lösungsmittel gereinigt, gehen außerdem die löslichen Produkte der SEI verloren. Im Gegensatz zu Immersionsexperimenten können mit Adsorptionsexperimenten alle Reaktionsprodukte detektiert werden, die bei  $-196^\circ\text{C}$  gefroren sind.

Im Folgenden werden die SEI-Bildung an Anode und Kathode separat beschrieben und diskutiert.

## Anode

Betrachtet man die Reaktionen von Anodenmaterialien mit Flüssigelektrolyten in der Literatur, so ist die SEI-Bildung stark abhängig von der Wahl des Elektrolyten [67, 68]. So

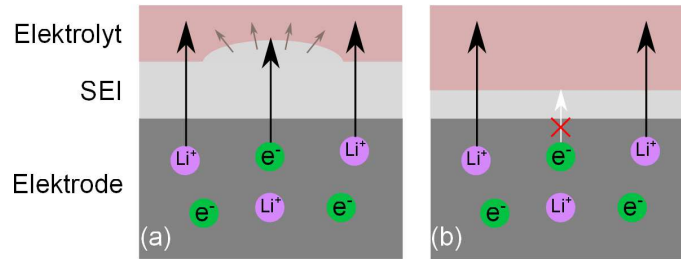


Abbildung 1.10.: Schematische Darstellung der SEI.

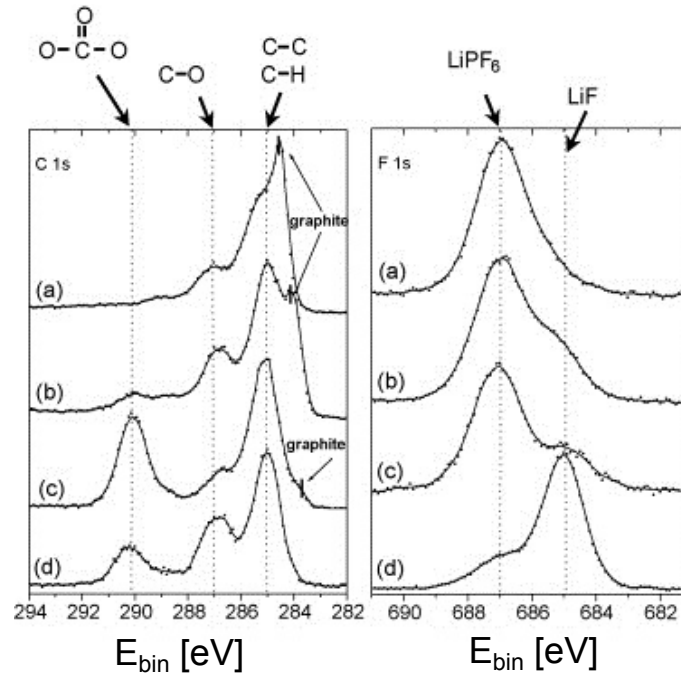


Abbildung 1.11.: XP-Spektren der SEI einer Graphitanode. Elektrolyt: EC/DEC/DMC 2:1:2 + 1M LiPF<sub>6</sub>. Die Spektren während des ersten Ladezyklus bei verschiedenen Spannungen aufgenommen: (a) 3,0 V (b) 3,5 V (c) 3,8 V und (d) 4,2 V (aus [12], bearbeitet).

kann ein passender Elektrolyt dazu beitragen, dass nur ein dünner Reaktionsfilm gebildet wird und danach eine Stabilisation der Grenzfläche eintritt. In diesem Fall finden nach der ersten Bildung der SEI praktisch keine weiteren Reaktionen statt, da die initiale Reaktionsschicht den Transfer von Elektronen blockiert (siehe Abbildung 1.10b) [69].

Ist hingegen neben dem Lithium-Transfer auch der Transport von Elektronen durch die SEI möglich, kommt es zu weiteren Reaktionen, die mit einer Ausdehnung der SEI verbunden sein können (siehe Abbildung 1.10a). Die Ausdehnung kommt nur bei der Bildung von Feststoffen zustande, nicht aber bei löslichen oder gasförmigen Komponenten.

Da das bei der SEI-Bildung verwendete Lithium nicht mehr für das Zyklieren in der Batterie zur Verfügung steht, bedeutet eine dickere Reaktionsschicht zeitgleich zumeist auch größere Kapazitätsverluste für die Batterie. Die Bildung der SEI kann zudem zur Erhöhung der Widerstände in der Batterie führen [70]. Dadurch sinkt die ionische Leitfähigkeit der Batterie und die maximale Lade- und Entladeleistung wird begrenzt [70].

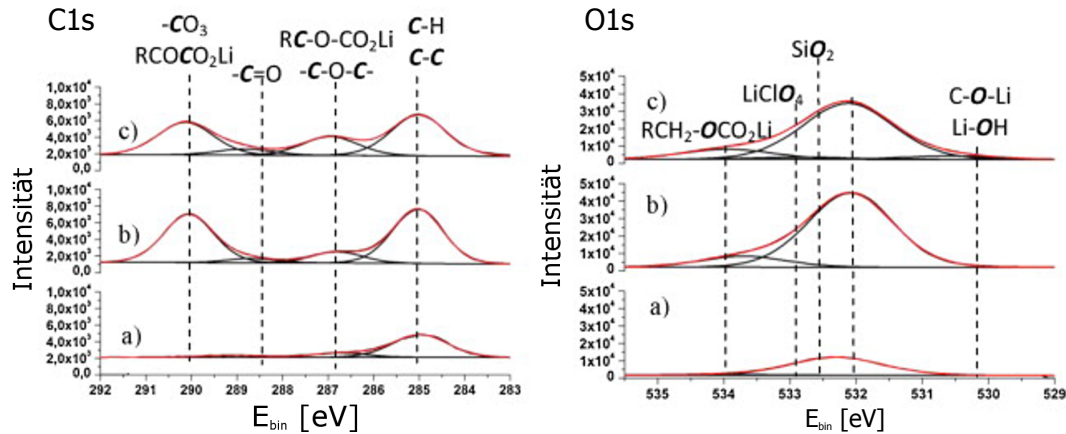


Abbildung 1.12.: XP-Spektren von amorphem Silizium (a) unbehandelt und für einen Zyklus zyklisiert in (b) 1M  $\text{LiClO}_4$  in PC und (c) 1M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC (aus [71], bearbeitet).

Die Bildung der SEI auf Graphit-Anoden wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Exemplarisch für die Bildung der SEI sind in Abbildung 1.11 die XP-Spektren der Anode einer Batterie bestehend aus einer  $\text{LiCoO}_2$  Kathode, einer Graphit-Anode einem Elektrolyt aus 2:1:2 EC/DEC/DMC in 1-molarem  $\text{LiPF}_6$  gezeigt. Hierbei wurde im ersten Ladezyklus bei verschiedenen Spannungen je ein XP-Spektrum aufgenommen. Man erkennt in den Spektren, dass hierbei zahlreiche Reaktionen ablaufen.

Bei 284,5 eV erkennt man im C1s-Spektrum die Emission von Graphit. Die Intensität dieses Signals geht während des Ladens zurück, da die Intensität des Graphitsignals durch die sich ausbildende SEI-Schicht gedämpft wird. Neben dieser Emission zeigen sich drei weitere Komponenten bei 285,0 eV, 286,8 eV und 290,0 eV [12]. Der erste Komponente beschreibt Kohlenstoff, die durch Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe oder durch Kohlenstoffatome, welche an weitere Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome gebunden sind. Eine weitere Komponente bei 286,8 eV beschreibt Kohlenstoffe, die eine Bindung zu einem Sauerstoff haben, während die Komponente bei der höchsten Bindungsenergie Kohlenstoffatome mit drei Sauerstoffatomen, wie  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$ , beschreibt. Betrachtet man das Intensitätsverhältnis der Emissionen, erkennt man, dass beim Laden auf 3,5 eV deutlich mehr CO als  $\text{CO}_3$  beobachtet wird, während beim Laden auf 3,8 eV ein deutlicher Zuwachs der  $\text{CO}_3$ -Komponente auftritt. Neben Änderungen im C1s-Spektrum können auch im F1s-Spektrum Änderungen beobachtet werden: So nimmt während des Ladens der Anteil des Leitsalzes ab, während Lithiumfluorid gebildet wird.

Für Silizium-Anoden sind nur wenige Untersuchungen der SEI veröffentlicht, die sich hauptsächlich auf den Nachweis der Existenz der SEI mit bildgebenden Untersuchungsmethoden wie REM befassen [72]. Hierbei wurde die Lithiierung nur durch elektrochemische Interkalation erreicht. Eine Analyse der SEI von Silizium mit XPS wurde beispielsweise von Pereira-Nabais *et. al.* durchgeführt [71]. Hierzu wurde eine Li/Si-Batteriezelle in verschiedenen Lösungsmitteln zyklisiert. In Abbildung 1.12 sind die XP-Spektren von Kohlenstoff und Sauerstoff von diesem Experiment gezeigt. In Abbildung 1.12a ist der Ursprungszustand des Siliziums gezeigt. Dort sind nur Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe



sichtbar. In Abbildung 1.12b und c wurde die Batterie für einen Zyklus in 1M LiClO<sub>4</sub> in PC beziehungsweise 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC zyklisiert. Im Kohlenstoffspektrum treten drei Hauptkomponenten auf, die von Pereira-Nabais *et. al.* CH<sub>2</sub> Gruppen, C–O Gruppen und O–C=O Gruppen wie Lithiumcarbonat oder Lithiumalkylcarbonat zugeordnet wurden. Im Sauerstoff sind drei Komponenten sichtbar, die –OH Gruppen, O–C=O Gruppen und O–C Gruppen zugeordnet werden [71]. Aus diesen Messungen wird jedoch keine Zuordnung der beobachteten Gruppen zu chemischen Molekülen vorgenommen oder ein Reaktionsmechanismus vorgestellt. Außerdem spiegeln alle Spektren nur den delithiierten Zustand des Siliziums wieder. Somit bedarf es Messungen an lithiierten Grenzflächen zur genaueren Identifizierung der Reaktionsprodukte.

In dieser Publikation wurde nur die Zersetzung des Elektrolyten anhand der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Spektren untersucht. Weitere Untersuchungen, wie die Reaktionsprodukte des Leitsalzes oder die Reaktivität des Anodenmaterials wurden in der Literatur ebenfalls anhand von Dünnschichtproben, Nanopartikel oder Nanoröhrchen untersucht [72–74]. Ruffo *et. al.* untersuchten Silizium-Nanoröhrchen und machten nach zweimaligem Laden und Entladen in 1M LiPF<sub>6</sub> in 1:1 EC:DEC fluorhaltige Produkte (LiF, LiPF<sub>6</sub> und Li<sub>x</sub>PF<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) sowie Lithiumcarbonat als Hauptreaktionsprodukte aus. Das für kohlenstoffhaltige Anodenmaterialien typische Lithiumalkylcarbonat wurde dagegen nur zu einem sehr geringen Anteil unter fünf Prozent nachgewiesen [74]. Nie *et. al.* untersuchten Nanopartikel, die bereits im unzyklierten Zustand Siliziumdioxid enthielten. Nach dem Zyklieren in LiPF<sub>6</sub> mit EC konnten sie mit XPS die Bildung großer Mengen LiF beobachten, sowie zwei Komponenten im Kohlenstoffspektrum beobachtet, die sie der Bildung von Lithiummethylenedicarbonat (CH<sub>2</sub>O(C=O)–OLi)<sub>2</sub> zuordneten. Nach dem Zyklieren beobachteten sie außerdem die Bildung von Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub> [72]. Radvanyi *et. al.* untersuchten die Bildung von Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub> durch das Zyklieren von dünnen Schichten in einem Gemisch aus EC und DEC. Auch sie beobachteten im Ursprungszustand SiO<sub>2</sub>. Die Bildung von Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub> ordneten sie der Reaktion von Silizium mit Lithiumoxid zu [73].

## Kathode

Für typische Kathodenmaterialien wird im Gegensatz zur Anodenseite eine geringere Reaktivität beobachtet [12, 18, 20]. Erste Untersuchungen der kathodischen SEI wurden von Aurbach *et. al.* mittels Infrarotspektroskopie durchgeführt [21, 22]. Hierbei wurden als Hauptreaktion von LiCoO<sub>2</sub> und Elektrolyt die Bildung von Semicarbonaten nachgewiesen [21, 22].

Weitere Untersuchungen wurden unter anderem von Lu *et. al.* an LiCoO<sub>2</sub> Pulverproben mit XPS durchgeführt [75]. Das Kohlenstoffspektrum nach verschiedenen Zyklenzahlen ist in Abbildung 1.13 gezeigt. Dieser beobachtete mehrere Komponenten im Kohlenstoffspektrum: Die Hauptkomponenten werden hierbei dem Binder zugeschrieben. Weitere beobachtete Komponenten stammen von C–O Bindungen (286,2 eV), O–C–O oder C=O Bindungen (287,6 eV), O–C=O Bindungen (289,0 eV), Semicarbonaten (290,1 eV) und Lithiumcarbonat (290,1 eV). Außerdem werden fluorhaltige Komponenten nachgewiesen [75]. Im Verlauf der Zyklen wird hauptsächlich die Komponente bei 290,1 eV intensitätsstärker, sodass

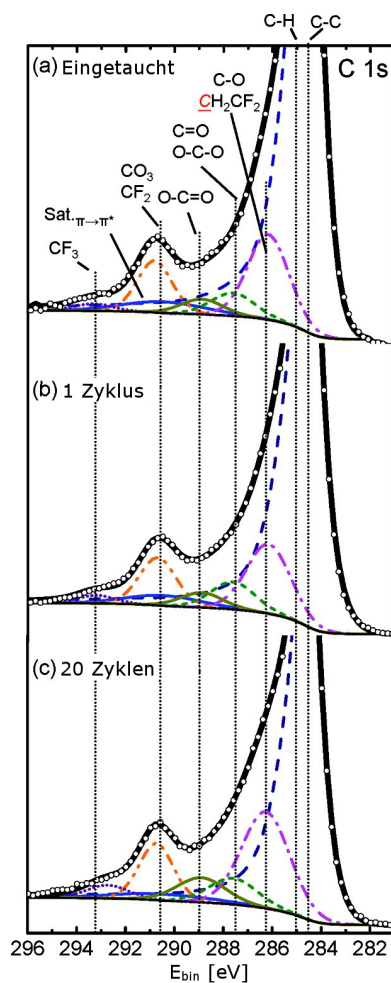


Abbildung 1.13.: C1s-Spektren von  $\text{LiCoO}_2$  (a) nach dem Eintauchen in Elektrolyt, (b) nach einem Zyklus und nach (c) 20 Zyklen in 1M  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC (aus [75], bearbeitet).

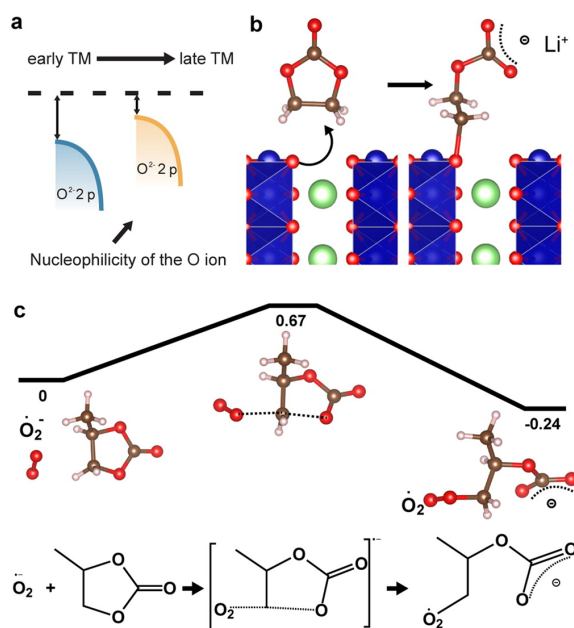


Abbildung 1.14.: (a) Einfluss der Lage des  $\text{O}2p$ -Orbitals auf die Nukleophilität. (b) Schematische Darstellung des nukleophilen Angriffs auf ein EC Molekül sowie (c) das dazugehörige Reaktionsprofil (Energien in eV, aus [18])

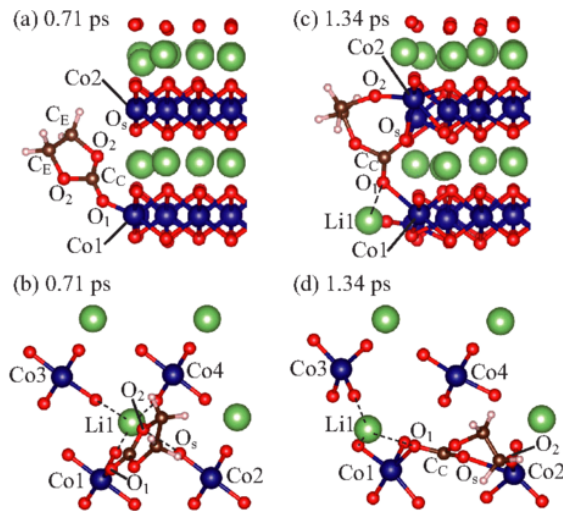


Abbildung 1.15.: Reaktionsmechanismus von Ethylencarbonat mit Lithiumcobaltoxid (aus [76]).

vorwiegend die Bildung von Semicarbonaten beim Zyklieren beobachtet werden kann.

Der Grund für die Bildung dieses Reaktionsproduktes wurde mit Hilfe von Berechnungen verschiedener möglicher Reaktionspfade anhand einer Reaktion von Lithiumcobaltoxid mit Ethylencarbonat vorhergesagt:

Von Bryantsev *et. al.* wurde ein nukleophiler Angriff des Sauerstoffs aus  $\text{LiCoO}_2$  auf das Lösungsmittel diskutiert, wie in Abbildung 1.14 am Beispiel von EC gezeigt [18]. Hierbei führt eine Wechselwirkung des EC-Moleküls mit Oberflächensauerstoff zu einer Ringöffnung, an deren negativ geladenes Ende ein Lithium-Ion gebunden wird.

Ein weiterer möglicher Reaktionspfad wurde von Tamura *et. al.* mit molekulardynamische Berechnungen bestimmt, wobei sich ebenfalls eine Ringöffnung ergibt (siehe Abbildung 1.15) [76]: Dieser Mechanismus lässt sich in fünf Schritte gliedern: Zunächst adsorbiert ein Cobalt-Atom an den doppelte gebundene Sauerstoff  $O_1$  (Abbildung 1.15a und b), bevor der Carbonatkohlenstoff  $C_C$  durch Oberflächensauerstoff adsorbiert wird. Anschließend kann einer der an zwei Kohlenstoffe gebundene Sauerstoff  $O_2$  durch ein weiteres Cobalt-Atom an der Oberfläche adsorbiert werden (Abbildung 1.15c und d), wodurch es zu einer Ringöffnung an der  $C_C$ - $O_2$ -Bindung kommt. Abschließend kann ein Lithiumatom an die Oberfläche abgegeben werden, wodurch der Oxidationszustand 3+ der Cobaltatome erhalten bleibt [76].

Somit ergibt sich aus der Literatur kein eindeutiges Bild über den Reaktionsmechanismus und es sind weitere Untersuchungen notwendig, um den Reaktionsprozess von Lösemitteln mit der Oberfläche von Lithiumcobaltoxid zu identifizieren.

Neben der Beobachtung von Reaktionsprodukten wurden in der Literatur auch Veränderungen im  $\text{LiCoO}_2$  beobachtet. Hierbei zeigte sich die Reduktion des Cobalts von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{2+}$  [19, 77]. Eine solche Reaktion wurde nur bei Elektrolyten mit Leitsalz beobachtet, nicht aber bei reinem Kontakt mit dem Lösungsmittel DEC [23].

Somit kann zusammengefasst werden, dass die Bildung der SEI sehr komplex ist, da viele

Parameter für die vorgehenden Reaktionen eine Rolle spielen. Neben der Abhängigkeit von Elektrolytzusammensetzung und Konzentration und Art des Leitsalzes ist die Zusammensetzung der SEI auch vom Ladestand abhängig. Da es aus dieser Vielzahl an Parameter schwer ist, systematisch die Eigenschaften und Auswirkungen der einzelnen Elektrolytbestandteile zu trennen, sind Modellexperimente für ein besseres Verständnis der SEI von großer Bedeutung. Diese Experimente, die zum Beispiel nur die Interaktion eines Lösungsmittels mit der Elektrode in Abwesenheit eines Leitsalzes untersuchen, erlauben Rückschlüsse auf die Einflüsse der einzelnen Komponenten für die gesamte SEI. Durch die Nutzung von kohlenstofffreien Elektrodenmaterialien kann in den Modellexperimenten eine spektrale Überlagerung mit den Reaktionsprodukten verhindert werden. Dies ermöglicht eine bessere und eindeutige Zuordnung der Reaktionsprodukte, da alle Änderungen zwischen den Spektren eindeutig der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zugeordnet werden können. Außerdem können mit der Durchführung der Experimente im Ultrahochvakuum Verfälschungen der Daten durch Restgase ausgeschlossen werden.

## 1.2. Grundlagen der Schwingungsspektroskopie

Unter Schwingungsspektroskopie versteht man eine Reihe von Messmethoden, die auf der Anregung von Schwingungen in einem Molekül basieren. Vereinfacht können Moleküle durch einzelne Atome beschrieben werden, die elastisch verbunden sind. Dabei sind die Vibrationsenergien abhängig von den Massen der beteiligten Atome sowie der Bindungsstärke zwischen den Atomen, die einerseits von der Art der Bindung und der Bindungslänge abhängen kann.

Um die Schwingungsenergien zu berechnen, muss die Schrödinger-Gleichung

$$H\Psi(r,t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r,t) \right] \Psi(r,t) = E\Psi(r,t) \quad (1.25)$$

gelöst werden. Diese kann für ein zweiatomiges Molekül analytisch berechnet werden: Als mögliches Potential, um die Kräfte zwischen zwei Atome abstandsabhängig zu beschreiben, wird oft das Lennard-Jones Potential verwendet.

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.26)$$

Dieses beschreibt qualitativ anziehende Kräfte, wie Van-der-Waals-Kräfte oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, und abstoßende Kräfte bei kleinen Abständen. Diese kommen durch die Abstoßung von Elektronen zustande, wenn sich Orbitale überlappen.

Für eine analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung wird das Potential oft durch ein harmonisches Potential

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \quad (1.27)$$

genähert, wie in Abbildung 1.16 zu sehen ist. Diese Näherung ist allerdings nur im Bereich um das Potentialminimum beim Atomstand  $r_e$  gültig. Mit dieser Näherung ergibt sich für

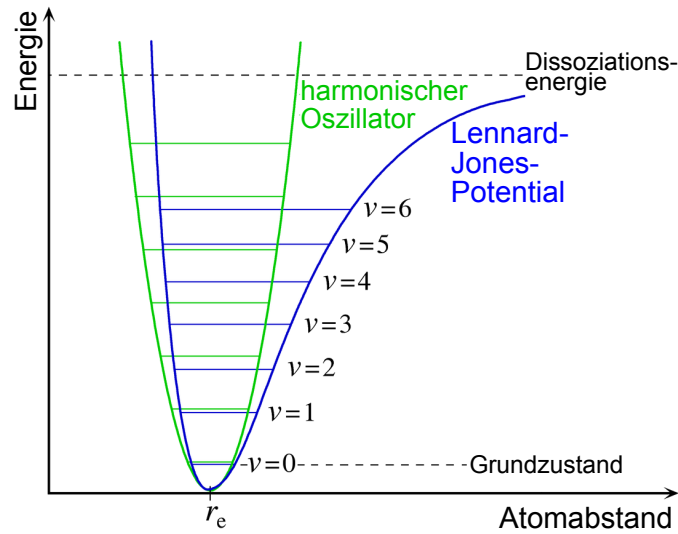


Abbildung 1.16.: Darstellung des Lennard-Jones-Potentials und der harmonischen Näherung sowie der Energieniveaus (aus [78], bearbeitet).

die Schwingungsenergie

$$E_\nu = \hbar\omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (1.28)$$

Nach Formel 1.28 ist es möglich, eine Schwingung anzuregen, wenn eine Energie von

$$\Delta E = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.29)$$

zu Verfügung steht. Betrachtet man ein freies Molekül, so ist zusätzlich die Masse  $m$  durch die effektive Masse  $m^* = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$  zu ersetzen. Vereinfacht ausgedrückt entspricht dieses Modell einem zweiatomigen Molekül, das mit einer Feder verbunden ist. Da mit steigender Bindungszahl zwischen zwei Atomen die Bindungsstärke erhöht wird, besitzt eine Streckschwingung zweier Atome mit einer Dreifachbindung eine höhere Schwingungsenergie als die einer Zweifachbindung oder einer Einfachbindung:

$$E(\text{C}\equiv\text{C}) > E(\text{C}=\text{C}) > E(\text{C}-\text{C}) \quad (1.30)$$

In dem gerade berechneten, zweiatomigen Molekül gibt es nur eine Schwingungsmode, welche einer Bewegung des Bindungsabstandes entlang der Molekülachse entspricht. Für komplexere Moleküle sind hingegen mehrere Schwingungsmoden möglich. So gibt es für ein  $N$ -atomiges Molekül  $3N$  Freiheitsgrade, da jedes Atom in alle drei Raumrichtungen bewegt werden kann. Die Zahl der Schwingungsmoden erhält man, indem man von der Zahl der Freiheitsgrade die drei Translation- und drei (im Falle eines linearen Moleküls zwei) Rotationsschwingungen des Gesamtmoleküls abzieht.

Neben den Streckschwingungen, die den Bindungsabstand im Molekül verändern, treten

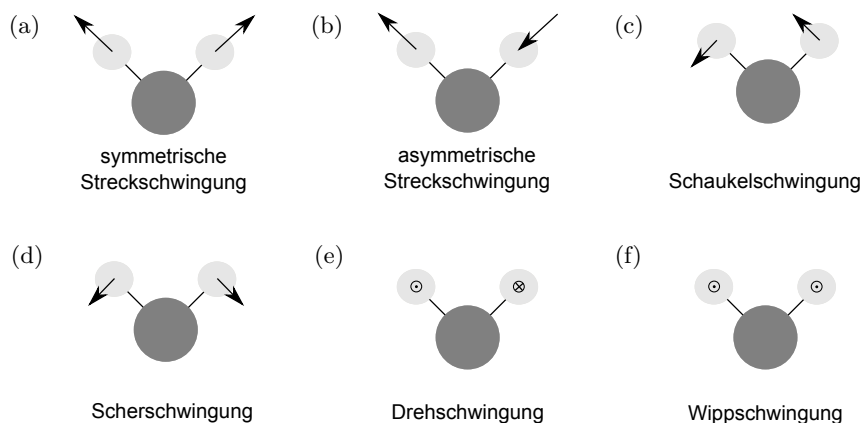


Abbildung 1.17.: Schwingungsmoden einer Methylengruppe. Die Bindungen zu den weiteren Kohlenstoffatomen sind zur Vereinfachung nicht eingezeichnet.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Tabelle 1.4.: Charaktertafel der Raumgruppe  $C_{2v}$ .

auch Deformationsschwingungen auf, bei denen die Bindungslänge konstant bleibt und eine Änderung des Winkels beobachtet wird. Diese lassen sich in Schwingungen in der Ebene wie die Schaukelschwingung (engl. rocking) oder die Scherschwingung bzw. Deformationsschwingung (engl. scissoring oder bending) und in Schwingungen außerhalb der Ebene wie die Drehschwingung (engl. twisting) oder Wippschwingung (engl. wagging) aufteilen. In Abbildung 1.17 ist eine grafische Darstellung dieser Schwingungsmoden am Beispiel einer Methylengruppe gezeigt.

Um die Schwingungen zuzuordnen, gibt es für jede Raumgruppe eine Charaktertafel, wie in Tabelle 1.4 exemplarisch für die Raumgruppe  $C_{2v}$  angegeben. Diese beschreibt die Eigenschaften irreduzibler Darstellungen gegenüber verschiedenen Symmetrie-Operationen, wie der Identität ( $E$ , Molekül bleibt unverändert), einer Drehung um  $180^\circ$  um die  $z$ -Achse ( $C_2$ ) oder einer Spiegelung an der  $xy$ -Ebene ( $\sigma_{xz}$ ) bzw. der  $yz$ -Ebene ( $\sigma_{yz}$ ).

Die Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen geben Auskunft über Eigenschaften der Moden, so sind A-Moden symmetrisch unter Drehung und B-Moden antisymmetrisch. E- bzw. T-Moden sind einfach bzw. doppelt entartete Moden. Ein Subskript “g” (bzw. “u”) steht für eine (Anti-)Symmetrie gegenüber einer Inversion des Moleküls. Die Subskripte “1” oder “2” beschreibt die Symmetrie bzw. Asymmetrie gegenüber einer Drehung um  $180^\circ$  senkrecht zur Hauptdrehachse, beziehungsweise falls diese Symmetrieoperation nicht vorhanden ist, zu einer Spiegelebene, die die Hauptdrehachse enthält.

Um zu erkennen, ob eine Mode ein Dipolmoment besitzt oder polarisierbar ist, kann das

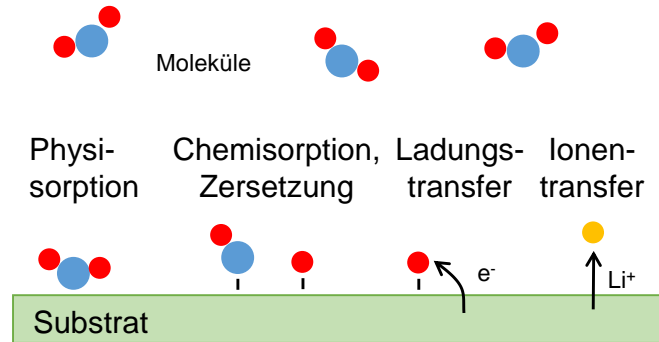


Abbildung 1.18.: Interaktion von Molekülen an einer Probenoberfläche.

Übergangsmatrixelement für den jeweiligen Übergang berechnet werden:

$$\text{Infrarot-aktiv: } M_{i \rightarrow f} = |\langle \Psi_f | \vec{\mu} | \Psi_i \rangle|^2 \quad \text{mit } \mu_j = e r_j \quad (1.31)$$

$$\text{Raman-aktiv: } M_{i \rightarrow f} = |\langle \Psi_f | \vec{\mu}_{ind} | \Psi_i \rangle|^2 \quad \text{mit } \mu_{ind,j} = \sum_k \alpha_{jk} \cdot E_k \quad (1.32)$$

Wenn das Übergangsmatrixelement einen von Null verschiedenen Wert liefert, ist die jeweilige Mode aktiv. Um die Rechnung nicht durchführen zu müssen, kann auch anhand der letzten beiden Spalten der Charaktertafel geprüft werden, ob eine Schwingungsmode ein Dipolmoment aufweist oder polarisierbar ist. Moden, die  $x$ ,  $y$  oder  $z$  aufweisen, besitzen ein Dipolmoment in die jeweilige Richtung, während Moden mit quadratischen Termen polarisierbar sind.

### 1.3. Oberflächenchemie

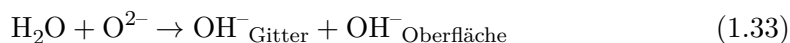
Für die Untersuchung der Batteriegrenzflächen müssen die Oberflächeneigenschaften der untersuchten Probe in Betracht gezogen werden. Diese können sich von den Volumeneigenschaften unterscheiden. So kann es an der Oberfläche zu Abweichungen im regelmäßigen Kristallgitter kommen, da an der Oberfläche Atome fehlen, mit denen Bindungen eingegangen werden können. Dies kann zu einer Oberflächenrekonstruktion führen. Außerdem können freie, nicht gebundene Elektronen zu einer Steigerung der Reaktivität führen.

Hierbei werden zwischen verschiedenen Wechselwirkungen bei der Adsorption von Molekülen auf einer Probenoberfläche unterschieden, die in Abbildung 1.18 schematisch dargestellt sind. Bei der schwächsten Bindung handelt es sich um die Physisorption, zu der beispielsweise die van-der-Waals-Kraft zählt. Die Wechselwirkungsenergie ist bei der Physisorption sehr schwach und liegt mit etwa 10-100 meV in der Größenordnung der thermischen Energie bei Raumtemperatur, weswegen diese Wechselwirkung oft nur bei niedrigen Energien beobachtet werden kann. Im Gegensatz hierzu wird bei der Chemisorption eine Änderung der elektronischen Struktur, eine chemische Änderung der Moleküle oder eine Änderung der Bindungsverhältnisse beobachtet. Ebenso können an solchen Grenzflächen Transfers von Elektronen oder Ionen an der Grenzfläche stattfinden, welche einen Einfluss auf die elektronische und chemische Struktur an der Grenzfläche haben.

Die Reaktivität von oxidischen Oberflächen unterscheidet sich maßgeblich von der von Metallen. Diese Wechselwirkungen stellen mögliche Reaktionspfade für das Kathodenmaterial  $\text{LiCoO}_2$  dar und werden daher kurz diskutiert: Im Falle von oxidischen Oberflächen können zum Beispiel Säure-Base-Wechselwirkungen stattfinden. Hierbei wirken die Metallkationen des Oxids als Lewis-Säure und können so als Elektronendonatoren wirken. Ebenso ist eine Reaktion des basischen Sauerstoffs mit Elektronenakzeptoren möglich [79].

Die möglichen Reaktionsmechanismen können in verschiedene Kategorien eingeteilt werden. Hierbei kann zwischen molekularer (nicht-dissoziativer) Adsorption und dissoziativer Adsorption unterschieden werden. Außerdem können verschiedene Arten von Wechselwirkungen betrachtet werden [79]:

- **Schwache elektrostatische Wechselwirkung:** Hierbei findet nur eine Physisorption statt.
- **Säure-Base-Reaktion:** Wie bereits oben exemplarisch beschrieben, kann eine Säure-Base-Reaktion stattfinden. Hierbei kann das Metallkation als Lewis-Säure wirken und mit Donatoren, wie zum Beispiel mit dem freien Elektronenpaar von  $\text{NH}_3$ , reagieren. Für den Fall von Wasser ergibt sich hierbei eine  $\text{OH}^-$  Gruppe, die an ein Oberflächenmetallatom gebunden ist:



Oberflächensauerstoff kann außerdem als Base fungieren. Somit ist eine Reaktion mit Elektronenakzeptoren möglich.

- **Oxidation oder Reduktion mit Elektronentransfer:** Hierbei kommt es zu einer Veränderung der Oxidationsstufe des Adsorbats, welches Elektronen freigibt oder aufnimmt. Beispiele hierfür sind die dissoziative Zersetzung von Wasserstoff oder Chlor, welche  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$  bilden. Solche Reaktionen werden meist nur an Oxiden mit kleiner Bandlücke beobachtet, da die beteiligten Elektronen transferierbar sein müssen.
- **Oxidation oder Reduktion mit Sauerstofftransfer:** Ein alternativer Reaktionspfad der Oxidation oder Reduktion stellt der Transfer von Sauerstoff dar. Beispielsweise kann eine Reaktion von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff zur Bildung von Kohlenstoffdioxid führen:



Als Folge einer solchen Reaktion kommt es zu einer Reduktion der Oberfläche. Solche Reaktionen werden häufig bei organischen Molekülen beobachtet. Hierzu zählt beispielsweise die Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren.

Grundsätzlich gilt, dass bei allen Oberflächenreaktionen die Ladung der transferierten Spezies und damit die Ladungserhaltung berücksichtigt werden muss.



## 2. Experimentelle Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der überwiegend genutzten experimentellen Methoden und Techniken beschrieben. Hierbei wird zunächst die Methode des RF-Magnetron-Sputterns vorgestellt. Außerdem werden die verwendeten Messmethoden diskutiert: Bei diesen handelt es sich um High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS) sowie Photoemissionsspektroskopie (XPS). Neben der reinen Funktionsweise der Messmethoden werden außerdem die Effekte, die mittels XPS an einer Grenzfläche beobachtet werden können, beschrieben.

### 2.1. RF-Magnetron-Sputtern

Beim RF-Magnetron-Sputtern handelt es sich um eine Methode der Physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD). Bei dieser Methode wird aus einem Target, das durch Ionenbeschuss zerstäubt wird, eine dünne Schicht abgeschieden. Der Ionenbeschuss wird hierbei durch ein Plasma erzeugt. Für die Aufrechterhaltung des Plasmas wird ein Prozessgas benötigt, wie zum Beispiel Argon, Sauerstoff oder Stickstoff. Durch Stoßionisation der Atome bildet sich ein Plasma aus Elektronen und positiv geladenen Gasionen aus.

Im Gegensatz zum DC-Sputtern, wo eine Gleichspannung zwischen Plasma und Target angelegt wird, sodass die Prozessgas-Ionen auf das Target treffen, wird beim RF-Magnetron-Sputtern ein Wechselfeld, meist mit einer typischen Frequenz von 13,56 MHz, angelegt. Durch die Nutzung der Wechselspannung kann auf einen Gleichspannungsanteil verzichtet werden. Dies bietet den Vorteil, dass auch isolierende und schlecht leitende Materialien abgeschieden werden können.

Bei den typischerweise verwendeten Frequenzen von mehreren Megahertz können die Ionen im Plasma aufgrund ihres deutlich kleineren Ladung-zu-Masse-Verhältnisses im Gegensatz zu den Elektronen nicht mehr mit der angelegten Frequenz oszillieren [80]. Dies führt dazu, dass sich alle Oberflächen, die in Kontakt mit dem Plasma sind, negativ aufladen [80]. Hierdurch bilden sich sowohl am Target als auch am Substrat Spannungen aus ( $V_T$  bzw.  $V_S$ ),

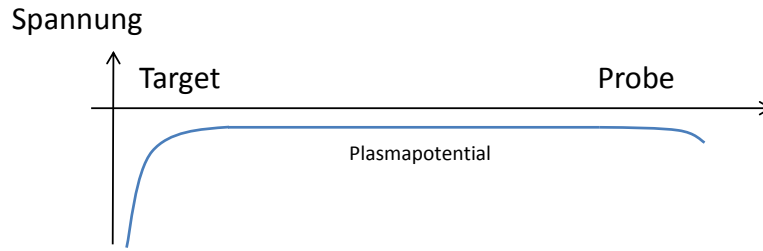


Abbildung 2.1.: Spannungsverlauf zwischen Target und Probe.

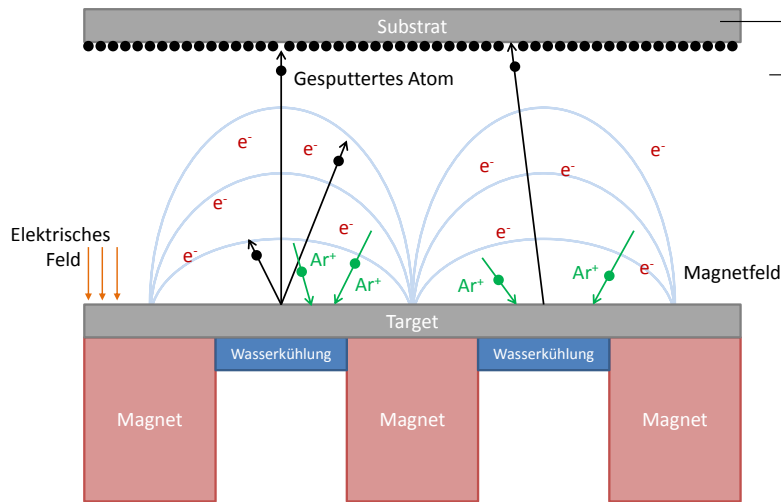


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des Sputterprozesses.

die sich jedoch aufgrund verschiedener Elektrodengrößen  $A_T$  und  $A_S$  unterscheiden [80]:

$$\frac{V_T}{V_S} = \left( \frac{A_S}{A_T} \right)^4 \quad (2.1)$$

Da das Substrat leitend mit der Sputterkammer verbunden ist, ist die Fläche  $A_S$  wesentlich größer als  $A_T$ , weshalb sich zwischen Plasma und Target eine höhere Spannung als zwischen Plasma und Probe ausbildet. Dieser Spannungsverlauf ist exemplarisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Da somit im Wesentlichen eine Spannung zwischen Target und Plasma, der sogenannte DC Bias, auftritt, werden Prozessgas-Ionen zum Target beschleunigt und es kann eine Abtragung vom Target stattfinden. Außerdem kommt es durch die Bewegung der Elektronen zu einer höheren Kollisionswahrscheinlichkeit mit Gasmolekülen, wodurch höhere Sputterraten bei niedrigeren Drücken erreicht werden können.

Durch die Nutzung eines zusätzlichen Magneten hinter dem Target (siehe Abbildung 2.2), werden die Elektronen durch die Überlagerung von elektrischem und magnetischem Feld nicht mehr direkt zum Target beschleunigt, sondern in Spiralbahnen, was den Weg der Elektronen verlängert und somit die Anzahl der Stöße pro Elektron erhöht. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung der Sputterrate.

Durch die Zusammensetzung der Gase, zum Beispiel durch das Zusetzen von reaktiven Gasen, können mittels RF-Magnetron-Sputtern auch vom Targetmaterial abweichende Schichten abgeschieden werden [81]. Beispiele hierfür sind das Zusetzen von Sauerstoff

beim Sputtern eines metallischen Targets zur Bildung eines Oxids oder das Zusetzen von Kohlenstoffdioxid beim Sputtern von Lithiumoxid zur Bildung von Lithiumcarbonat.

Der Aufbau der verwendeten Kammern wird in Kapitel 3 dargestellt.

## 2.2. HREELS

Die High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS) beziehungsweise die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie ist eine Spektroskopiemethode, bei der mittels inelastischer Streuung von Elektronen mit geringer Energie Schwingungsmoden angeregt und detektiert werden. Durch charakteristische Energieverluste der Elektronen ist es möglich, Informationen über Bindungen in einem Molekül zu gewinnen.

Im Folgenden soll zunächst ein kurzer Überblick über die verschiedenen Methoden der Schwingungsspektroskopie sowie deren Vorteile und Nachteile gegeben werden, bevor im Weiteren die Funktionsweise der hochaufgelösten Elektronenenergieverlustspektroskopie vorgestellt wird.

### 2.2.1. Methoden der Schwingungsspektroskopie

Zur Detektion von Schwingungsmoden einer Probe gibt es mehrere Methoden. Die bekanntesten und aufgrund ihrer relativ einfachen Gerätetechnik am häufigsten eingesetzten Methoden sind die Infrarot-Spektroskopie und die Raman-Spektroskopie. Neben diesen Methoden gibt es weitere Methoden wie HREELS, Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie oder Summenfrequenzspektroskopie, welche deutlich komplexere Messaufbauten besitzen, dafür aber im Vergleich zur Infrarot- und Raman-Spektroskopie Vorteile, wie zum Beispiel eine hohe Oberflächensensitivität, bieten.

Generell lassen sich die verschiedenen Spektroskopiemethoden in infrarotaktive und ramanaktive Moden einteilen: Ändert sich das elektrische Dipolmoment des Gesamtmoleküls, wird Infrarotstrahlung adsorbiert. Man spricht bei solchen Moden von infrarotaktiven Moden. Ändert sich hingegen die Polarisierbarkeit des Moleküls sind die Schwingungen ramanaktiv.

Die verbreitetste Technologie, die ramanaktive Moden vermisst, ist die Raman-Spektroskopie. Die Spektroskopie basiert auf dem Effekt der Raman-Streuung. Diese beschreibt den Energieübertrag eines Photons auf ein Molekül. Technisch wird hierfür eine monochromatische Lichtquelle (meist ein Laser) verwendet. Ein Photon kann dabei einen angeregten virtuellen Zustand erzeugen, welcher entweder in den Grundzustand oder in einen angeregten Vibrationszustand zurückfallen kann, wodurch wieder ein Photon frei wird. Hierbei kann zwischen Rayleigh-Streuung ( $\Delta E = 0$ ), Stokes-Streuung ( $\Delta E > 0$ ) und Anti-Stokes-Streuung ( $\Delta E < 0$ ) unterschieden werden.

Für die Messung von infrarotaktiven Moden wird in der Literatur zumeist Infrarot-Spektroskopie oder Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) verwendet. Diese Methode unterscheidet sich von der Raman-Spektroskopie durch eine niederenergetische Anregung mit Infrarotstrahlung. Zumeist wird diese Messmethode im Transmissionsmodus gemessen,

das heißt, dass die Probe durchstrahlt wird und der Anteil der durchdringenden Energie gemessen wird.

Typische IR-Spektrometer können Spektren im Energiebereich zwischen  $800\text{ cm}^{-1}$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufnehmen [82]. Dieser Bereich ist ausreichend um die gängigen Absorptionsschwingungen zu bestimmen.

Durch die Messung im Transmissionsmodus ist die Infrarotspektroskopie wie die Raman-Spektroskopie keine oberflächensensitive Methode. Da oberflächennahe Bereiche für viele Anwendungen, wie zum Beispiel der Untersuchung von Grenzflächen oder die Messung dünner Schichten entscheidend sind, gibt es verschiedene Methoden, die oberflächensensitive Messungen ermöglichen. Diese werden im Folgenden kurz beschrieben:

- **Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS):** Diese Technik ermöglicht eine oberflächensensitive Raman-Messung an rauen Metalloberflächen [83]. Dabei werden an der Oberfläche Signalverstärkungen von mehreren Größenordnungen beobachtet, dass sogar einzelne Atome beobachtet werden können [84].
- **Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS oder RAIRS):** Eine dünne, zu untersuchende Schicht, wird bei dieser Methode auf ein spiegelndes (meist metallisches) Substrat aufgebracht [85]. Dadurch kommt es zu einer Reflexion an der Schicht und die Infrarotstrahlung durchläuft die Schicht zweimal. Für dünne Schichten wird zudem unter streifendem Einfall gemessen.
- **Summenfrequenzspektroskopie (SFS):** Bei der Summenfrequenzspektroskopie wird ein Laser mit fester Energie und ein zusätzlicher gepulster Laser im Infrarotbereich genutzt. Im Bereich der Oberfläche kommt es dabei zu einer räumlichen und zeitlichen Überlagerung der beiden Laser:

$$\omega_{SF} = \omega_{vis} + \omega_{ir} \quad (2.2)$$

Stimmt die Wellenlänge des IR-Lasers mit einer Vibrationsenergie überein, kommt es zu einer Resonanz im Signal. Da die Signale bei dieser Methode jedoch sehr schwach sind, werden für diese Methode eine hohe Laserleistung und gute Detektoren benötigt [86].

- **Helium-Atom-Streuung (HAS):** Ein monochromatischer Strahl von ungeladenen Helium-Atomen wird an der Probe gestreut. Mittels einer Time of Flight-Analyse kann die Energie nach der Streuung detektiert und somit die Anregung von Schwingungen nachgewiesen werden. Die Schwierigkeit dieser Methode ist das Erreichen eines definierten Heliumstrahls mit hoher energetischer Auflösung. Dafür ermöglicht diese Messmethode die Messung an isolierenden Proben, da keine Aufladung erfolgen kann.

Eine weitere Methode zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung von Oberflächen ist HREELS. Diese oberflächenempfindliche Methode benötigt keine rauen oder reflektierende Oberflächen und ist daher für relativ glatte, dünne Schichten eine sinnvolle Messtechnik. Ein weiterer Vorteil ist die Messung im Vakuum, was die Untersuchung von reinen Proben

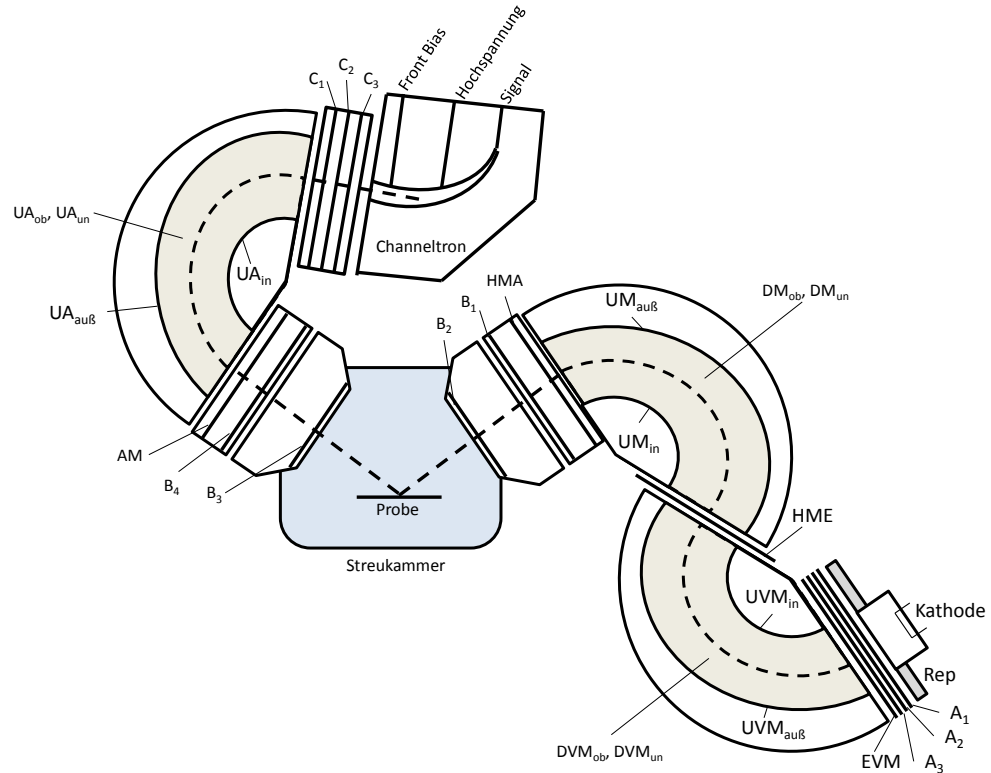


Abbildung 2.3.: Schematischer Aufbau des HREEL-Spektrometers.

ohne Kohlenstoffkontamination ermöglicht. Außerdem ist der Messbereich von HREELS größer, wo das komplette Spektrum von 0 eV bis zu 50 eV problemlos untersucht werden kann. Nachteil dieser Methode ist die geringere Auflösung der Spektren im Vergleich mit der Infrarotspektroskopie. Im folgenden Abschnitt wird der Aufbau und die Funktionsweise von HREELS genauer vorgestellt.

### 2.2.2. Aufbau und Funktionsweise von HREELS

Der schematische Aufbau eines HREEL-Spektrometers ist in Abbildung 2.3 dargestellt. In diesem werden Elektronen an einem Filament durch Anlegen eines Stroms und einer Beschleunigungsspannung erzeugt. Um eine definierte Elektronenenergie zu erhalten, werden die Elektronen durch zwei Monochromatoren geleitet. Anschließend treffen die Elektronen auf die Probe, wo sie per Dipolstreuung oder Stoßstreuung inelastisch gestreut werden. Zur Analyse der gestreuten Elektronen folgt ein Analysator, bevor die Elektronen mit Hilfe eines Channeltrons detektiert werden.

An der Kathode werden Elektronen mit einer breiten Energieverteilung erzeugt. Diese werden durch einen Repeller, der auf einer negativen Spannung liegt, in Richtung des Vormonochromators beschleunigt. Häufig ist es nicht nötig und erwünscht das Filament mit höchsten Strömen zu betreiben, da der Vormonochromator im raumladungsbegrenzten Bereich arbeitet. Dies bedeutet, dass bei hohen Elektronenraten aufgrund der Abschirmung anderer Elektronen die angelegten elektrischen Felder nicht mehr wirken und somit keine Verbesserung der Intensität erzielt werden kann. Ein geringer Filamentstrom bietet weiterhin

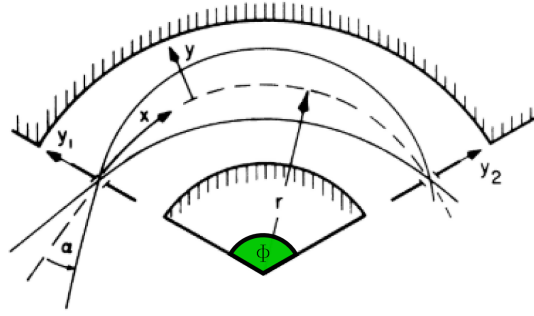


Abbildung 2.4.: Elektronenbahn eines Zylindermonochromators (aus [87]).

den Vorteil einer geringen Energieverteilung und einer hohen Lebenszeit des Filaments. Über ein Linsensystem ( $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$ ) werden die Elektronen auf den Eintrittsspalt des Vormonochromators abgebildet. Zudem sorgt dieses Blendensystem bereits für eine erste Monochromatisierung, da das Blendensystem nur für eine Elektronenenergie die Elektronen ideal auf den Eintrittsspalt abbildet.

Mit dem Vormonochromator und dem Monochromator werden die Elektronen einer bestimmten Energie gefiltert. Dies wird durch Zylindermonochromatoren realisiert. Die zweistufige Bauweise ist sinnvoll, um Effekte durch Raumladungen zu minimieren: Da nur ein geringer Bruchteil der durch den Eintrittsspalt eindringenden Elektronen den Austrittsspalt passieren können, treffen die Elektronen größtenteils auf die Austrittsblende, wo sie reflektiert werden können oder Sekundärelektronen generieren können, welche die anderen Elektronen beeinflussen. Durch den zweistufigen Aufbau kann im Vormonochromator zunächst eine grobe Monochromatisierung auf einige zehn Millielektronenvolt erreicht werden, bevor im Monochromator eine Auflösung von bis zu etwa einem Millielektronenvolt erreicht wird. Raumladungseffekte werden somit im Monochromator deutlich minimiert.

Der Aufbau der Zylindermonochromatoren besteht aus zwei Kondensatorplatten mit den Radien  $r_i$  und  $r_a$ , die für die Ablenkung der Elektronen auf eine Kreisbahn sorgen.

Durch die Lösung der Bewegungsgleichung der Elektronen

$$\frac{mv^2}{r} = 2 \frac{E_{pass}}{r} = e\mathcal{E} \quad (2.3)$$

ergibt sich unter Verwendung des elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$  eines Zylindermonochromators [87]

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta V}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} \frac{1}{r} \quad (2.4)$$

eine Passenergie von

$$E_{pass} = \frac{e \cdot \Delta V}{2 \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} \quad (2.5)$$

für alle  $r$  mit  $\alpha = 0^\circ$ .

Um einen möglichst großen Stromdurchfluss durch einen Zylindermonochromator zu erhalten, sollten Elektronen, unabhängig vom Winkel  $\alpha$  (siehe Abbildung 2.4) auf den

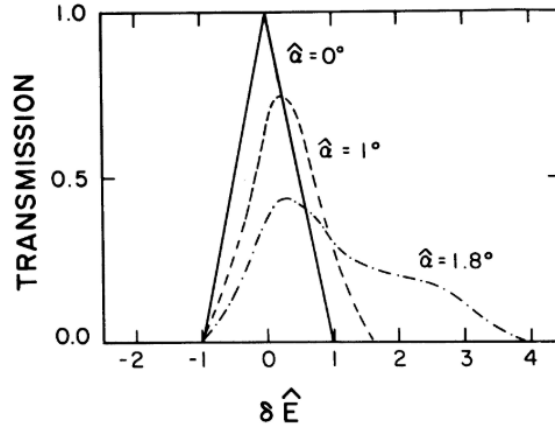


Abbildung 2.5.: Energieverteilung in Abhängigkeit des Akzeptanzwinkels (aus [87]).

Austrittsspalt abgebildet werden. Bei der Wahl der Mittelbahn als  $x$ -Achse sowie dem Abstand von der Mittelbahn als  $y$ -Achse ergibt sich für die Trajektorie der Elektronen nach [87, 88] bei Berücksichtigung von Termen bis zur ersten Ordnung:

$$y = y_1 \cos\left(\sqrt{2}\frac{x}{r_0}\right) + r \frac{\delta E}{2E_0} \left(1 - \cos\left(\sqrt{2}\frac{x}{r_0}\right)\right) + \frac{r\alpha}{\sqrt{2}} \sin\left(\sqrt{2}\frac{x}{r_0}\right) + \mathcal{O}(\alpha^2) \quad (2.6)$$

Hier entspricht  $E_0$  der Passenergie. Eine Fokussierung erster Ordnung ist erreicht, wenn der Term proportional zu  $\alpha$  verschwindet. Dies ist der Fall, wenn

$$\pi = \sqrt{2}\frac{x}{r_0} \Leftrightarrow x_f = r_0 \frac{\pi}{\sqrt{2}}, \quad (2.7)$$

was einem Analysatorwinkel von

$$\Phi = \frac{x_f}{r_0} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \approx 127^\circ \quad (2.8)$$

entspricht. Für eine optimale Elektronenausbeute besitzen daher typischerweise beide Monochromatoren einen Winkel von  $127^\circ$ .

Aus Gleichung 2.6 ergibt sich die Energieverteilung bei einer Schlitzgröße  $s$  des Eintritts- und Austrittsspalts gemäß

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{\Delta E_+}{E_0} + \frac{\Delta E_-}{E_0} = 2\frac{s}{r} + \frac{4}{3}\alpha_i^2, \quad (2.9)$$

wobei  $\alpha_i$  die Winkelöffnung am Eintrittsspalt ist.

Die Verteilung der Elektronen ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Aus dem Verlauf geht hervor, dass bei positiven Energieabweichungen sowohl ein Einfluss durch die Schlitzbreite als auch durch den Eintrittswinkel gegeben ist, während bei negativen Energieabweichungen nur die Schlitzbreite einen Einfluss hat. Da nach Gleichung 2.9  $\frac{\Delta E}{E_0}$  für ein Gerät konstant ist, muss für eine bessere energetische Auflösung eine niedrigere Passenergie gewählt werden.

Neben dem elektrischen Feld in der Monochromatorebene ist es auch möglich, eine Spannung an den Deckel und den Boden des Monochromators anzulegen. Hiermit wird der

Elektronenstrahl nach oben oder unten abgelenkt, damit dieser mittig in der Anlage verbleibt.

Nachdem die Elektronen monochromatisiert werden, erreichen sie die Streukammer. Dort treffen die Elektronen mit einer definierten Energie  $E_P$  und Geometrie auf die Probe und werden gestreut. Hierfür werden die Elektronen zunächst von der Passenergie  $E_0$  auf  $E_P$  beschleunigt. Zudem sorgen vier Blenden ( $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  und  $B_4$ ) für eine optimale Abbildung der Elektronen auf den Eintrittsspalt des Analysators. Um keine Abweichungen in der Geometrie der Elektronen zu erhalten, muss die Kammer möglichst feldfrei gestaltet sein. Dies bedeutet zum einen, dass alle Bauteile aus gut leitenden und unmagnetischen Materialien bestehen müssen. Außerdem sollen die Materialien keine Veränderungen ihrer Eigenschaften (auch nach Belüften oder Ausheizen), wie zum Beispiel ihrer Austrittsarbeit, zeigen, da sonst eine Neujustierung des Elektronenstrahls von Nöten ist. Des Weiteren muss auch während der Messung eine Spannung an die Probe angelegt werden, um Potentialdifferenzen zur Streukammer zu verhindern.

Bei der Streuung an der Probe gibt es zwei mögliche Messmodi, die entweder mit gleichem Einfallswinkel und Ausfallswinkel (Spiegelgeometrie) oder mit unterschiedlichen Winkeln arbeiten. Die Unterschiede dieser beiden Methoden werden später detailliert erläutert.

Nach der Streuung treffen die Elektronen auf den Analysator, welcher bei fester Passenergie durch die Variation seines Potentials verschiedene Energien abtastet. Elektronen der jeweiligen Energie treffen anschließend auf ein Channeltron, wo sie vervielfacht werden und anschließend ihre Intensität bestimmt werden kann. Hieraus kann das typische HREEL-Spektrum dargestellt werden, welches die Intensität gegen den Energieverlust der Elektronen aufträgt.

Neben Vibrationsmoden, die typischerweise im Bereich von wenigen Millielektronenvolt bis zu einigen hundert Millielektronenvolt liegen und mit einer Anregungsenergie von wenigen Elektronenvolt gemessen werden, können mit dem Spektrometer auch höhere Energien eingestellt werden, die für die Messung von Übergängen von besetzten in unbesetzte Zustände in der Nähe der Fermienergie dienen können. Diese Methode nennt sich EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy).

### 2.2.3. Streugeometrie

Wie bereits erläutert, gibt es verschiedene Streugeometrien und Streumechanismen, die mit HREELS detektiert werden können. Im Wesentlichen wird hierbei zwischen zwei verschiedenen Methoden der inelastischen Streuung unterschieden, der Dipolstreuung und der Stoßstreuung. Die Dipolstreuung beschreibt eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen dem Dipolmoment des sich der Oberfläche annähernden Elektrons mit dem Dipolmoment der anzuregenden Schwingung. Dieser Streumechanismus kann nur in der Spiegelgeometrie beobachtet werden, wenn also Einfallswinkel und Ausfallswinkel identisch sind. Die Stoßstreuung wird im Wesentlichen durch die Wechselwirkung der Elektronen mit Valenz- oder Schalelektronen der Oberfläche bestimmt. Dadurch ist diese Wechselwirkung kurzreichweitig. Außerdem erlaubt die Stoßstreuung einen Impulsübertrag parallel zur



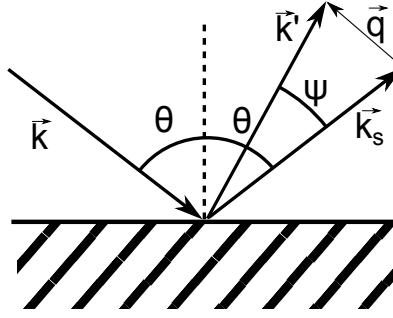


Abbildung 2.6.: Streugeometrie eines HREELS-Experiments.

Oberfläche, wodurch Elektronen aus der Spiegelgeometrie heraus gestreut werden können. Im Folgenden wird der Streuprozess genauer beschrieben, bevor detaillierter auf die Dipol- und Stoßstreuung eingegangen wird.

Für den Prozess der inelastischen Streuung sind zwei Voraussetzungen gegeben: Die Energieerhaltung sowie die Impulserhaltung für die Impulskomponente parallel zur Oberfläche:

$$E' = E - \hbar\omega \quad (2.10)$$

$$\vec{k}'_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel} = \vec{q}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel} \quad (2.11)$$

Hierbei entsprechen  $E$  bzw.  $\vec{k}$  der Energie und dem Wellenvektor der einfallenden Elektronen,  $E'$  bzw.  $\vec{k}'$  den gestreuten Elektronen,  $\vec{q}$  dem Streuvektor und  $\vec{G}_{\parallel}$  ein beliebiger reziproker Gittervektor, welcher meist  $\vec{G}_{\parallel} = 0$  ist [89].

Aus diesen Gleichungen ergibt sich für den Betrag von  $\vec{k}'$ :

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \hbar\omega \Leftrightarrow k' = k \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E}} \quad (2.12)$$

Im Falle der elastischen Streuung ( $\hbar\omega = 0$ ) besitzen die einfallenden und ausfallenden Elektronen den gleichen Impulsbetrag. Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung der Impulserhaltung, dass der Einfallswinkel dem Ausfallwinkel bei elastischer Streuung entspricht.

Im generellen Fall der inelastischen Streuung können diese Winkel jedoch voneinander abweichen. Berücksichtigt man den Wirkungsquerschnitt der möglichen Streuprozesse, so treten bevorzugt solche Prozesse auf, bei denen die Elektronen zunächst elastisch an der Oberfläche und anschließend inelastisch gestreut werden, da die Impulsänderung bei der inelastischen Streuung wesentlich kleiner als  $\vec{k}$  ist [87] und somit nicht ausreichend für die Richtungsänderung ist. Daher ist für die weiteren Berechnungen  $\vec{k}_s$  relevant, welcher dem Impuls der elastisch gestreuten Elektronen entspricht.

Nach Abbildung 2.6 gilt hierbei:

$$\vec{k}_s = k \begin{pmatrix} \sin \Theta \\ 0 \\ \cos \Theta \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

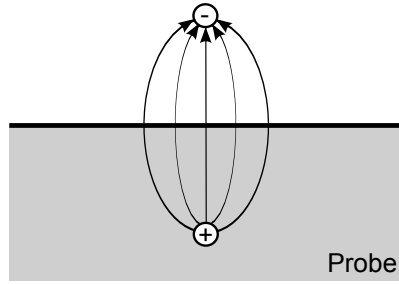


Abbildung 2.7.: An der Oberfläche einer Probe entsteht ein Dipolfeld, da das sich annähernde Elektron eine Bildladung in der Probe erzeugt.

$$\vec{k}' = k' \begin{pmatrix} \sin(\Theta - \Psi) \\ 0 \\ \cos(\Theta - \Psi) \end{pmatrix} = k' \begin{pmatrix} -\sin \Psi \cos \Theta + \cos \Psi \sin \Theta \\ 0 \\ \sin \Psi \sin \Theta + \cos \Psi \cos \Theta \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Mit Gleichung 2.12 folgt daher für den Streuvektor

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k} \quad (2.15)$$

$$= k \left[ \begin{pmatrix} \sin \Theta \\ 0 \\ \cos \Theta \end{pmatrix} - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E}} \begin{pmatrix} -\sin \Psi \cos \Theta + \cos \Psi \sin \Theta \\ 0 \\ \sin \Psi \sin \Theta + \cos \Psi \cos \Theta \end{pmatrix} \right], \quad (2.16)$$

beziehungsweise für die Komponente parallel zur Oberfläche

$$q_{\parallel} = \sqrt{\frac{2Em}{\hbar^2}} \left[ \sin \Theta - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E}} (\cos \Psi \sin \Theta - \sin \Psi \cos \Theta) \right]. \quad (2.17)$$

Aus Gleichung 2.17 erkennt man, dass der Impulsübertrag bei gegebenen geometrischen Bedingungen  $\Theta$  und  $\Psi$  zu jeder Verlustenergie  $\hbar\omega$  einen eindeutigen Impulsübertrag  $q_{\parallel}$  zuordnet. Somit ist es möglich, Dispersionskurven von Zuständen, wie z.B. von Oberflächenplasmonen zu bestimmen.

#### 2.2.4. Dipolstreuung

Gemäß der klassischen Elektrodynamik erzeugt eine Ladung, die sich über einem leitfähigen Material befindet, eine Bildladung mit entgegengesetzter Ladung. An einer ebenen Oberfläche befindet sich die Bildladung spiegelsymmetrisch zur Probenoberfläche. So erzeugt ein einfallendes Elektron ein Dipolfeld, wie in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Feldlinien dieses Dipolfeldes stehen hierbei immer senkrecht zur Oberfläche. Nähert sich nun ein Elektron der Probenoberfläche an oder entfernt sich von ihr, ergibt sich ein ansteigendes bzw. abfallendes Dipolfeld. Typische Wechselwirkungsreichweite für die Dipolstreuung liegen in der Größenordnung von etwa 7 nm [90].

Betrachtet man nun einen Dipol an der Oberfläche einer Probe, zum Beispiel durch ein CO Molekül, so bilden sich analog zum Elektron auch hier Bildladungen, wodurch sich ein Dipolfeld des Moleküls ergibt. Mit diesem Dipolfeld kann das Dipolfeld des Elektrons wechselwirken. Hierbei ist die Orientierung des Moleküls von entscheidender Bedeutung:

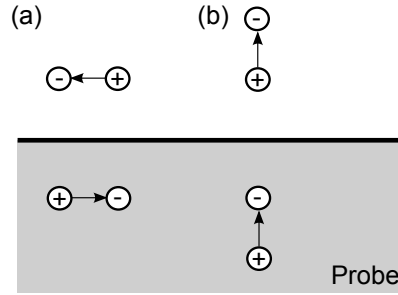


Abbildung 2.8.: Abhängigkeit des Dipolmoments von der Ausrichtung des Dipols an der Oberfläche: (a) Ein Dipol parallel zur Oberfläche führt zur Auslöschung des Dipolmoments. (b) Ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche wird verstärkt.

Ist das Dipolmoment des Moleküls parallel zur Oberfläche (Abbildung 2.8a), führt die Überlagerung mit dem Bilddipol zum Verschwinden des Gesamtdipolmoments. Somit ist keine Wechselwirkung möglich und diese Moden können nicht detektiert werden. Ist das Dipolmoment dagegen senkrecht zur Oberfläche (Abbildung 2.8b) ergibt sich ein nicht verschwindendes Gesamtdipolmoment und die Schwingung des Moleküls kann angeregt werden.

Hieraus ergibt sich die Auswahlregel für die Dipolstreuung: Da Elektronen nur über das Dipolfeld mit den Molekülen interagieren können, können mittels Dipolstreuung nur Schwingungen mit einem sich ändernden Dipolmoment mit einer Komponente senkrecht zur Oberfläche angeregt werden.

Da bei der Dipolstreuung kein Impulsübertrag stattfindet, bleibt der Wellenvektor erhalten:

$$k_{\parallel} = k \sin \Theta = k' \sin (\Theta + \Psi) \quad (2.18)$$

Daraus folgt mit  $k \propto \sqrt{E}$  bzw.  $k' \propto \sqrt{E - \hbar\omega}$  für den Streuwinkel  $\Psi$ :

$$\Psi = \arcsin \left( \sqrt{\frac{E}{E - \hbar\omega}} \sin \Theta \right) - \Theta \quad (2.19)$$

Für typische Anregungsenergien von wenigen Elektronenvolt und Schwingungsenergien von wenigen hundert Millielektronenvolt ergibt sich ein Streuwinkel von  $\Psi < 0.5^\circ$ . Somit ergibt sich, dass Elektronen, die per Dipolstreuung gestreut wurden, eng um die Spiegelgeometrie verteilt sind und somit nur mit den elastisch gestreuten Elektronen detektiert werden können.

### 2.2.5. Stoßstreuung

Bei der Stoßstreuung wechselwirken die Elektronen mit Valenz- oder Schalenelektronen der Oberflächenatome. Daher liegt die typische Reichweite in der Größenordnung der Atomradien, also im Bereich von wenigen Ångström. Bedingt durch die kurze Wechselwirkungszeit kommt es zu einer breiteren Winkelverteilung. Dies bedeutet allerdings auch eine deutlich geringere Signalintensität im Vergleich zur Dipolstreuung, da der Analysator

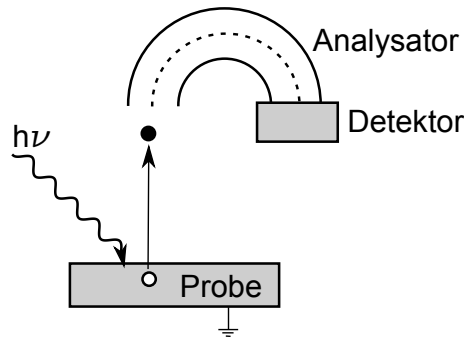


Abbildung 2.9.: Aufbau eines Photoemissionsspektrometers.

nur unter einem bestimmten Winkel messen kann. Aufgrund ihrer geringen Intensität wird die Stoßstreuung nur außerhalb der Spiegelgeometrie beobachtet. Die für die Dipolstreuung geltenden Auswahlregeln gelten für die Stoßstreuung nicht. Es können daher auch Schwingungen mit einem Dipolmoment parallel zur Oberfläche oder Moden mit Impulsübertrag angeregt werden. Durch die Variation des Winkels kann der Impulsübertrag parallel zur Probe variiert werden, was die Bestimmung von Dispersionskurven in Einkristallen ermöglicht [91–94].

### 2.3. XPS

Neben der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie wurden zusätzlich Untersuchungen mittels Photoemissionsspektroskopie durchgeführt. Diese Methode liefert komplementäre Informationen im Vergleich zu HREELS: So kann die Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden und Informationen über die elektronische Struktur an Grenzflächen gewonnen werden. Im Folgenden werden die Grundlagen der Photoemissionsspektroskopie (XPS) erläutert.

XPS basiert auf den photoelektrischen Effekt, der 1905 von Albert Einstein beschrieben wurde. Dieser basiert darauf, dass Elektronen aus gebundenen Zuständen in das Vakuum emittiert werden, wenn elektromagnetische Strahlung auf sie einwirkt. Aus der Energie der emittierten Elektronen kann dabei auf die Bindungszustände der Probe geschlossen werden.

In Abbildung 2.9 ist der schematische Aufbau eines Photoemissionsspektrometers gezeigt. Hier trifft Röntgenstrahlung der Energie  $h\nu$  auf eine Probe. Die Röntgenstrahlung wird dabei entweder durch die monochromatisierte Röntgenbremsstreuung von Aluminium, durch Helium-Gasentladung oder durch Synchrotronstrahlung erzeugt. Hierbei bietet das Synchrotron die Möglichkeit, die Energie frei zu variieren, während bei den anderen Methoden nur bestimmte, diskrete Anregungsenergien zur Verfügung stehen.

Diese Strahlung emittiert ein Elektron aus der Probe, von wo es dann über einen Analysator energiedispersiv aufgelöst und an einem Channeltron detektiert wird. Aus der Energie der emittierten Elektronen kann anschließend die Bindungsenergie gewonnen werden. Hierbei bestimmt sich die Bindungsenergie  $E_B$  aus

$$E_{kin} = h\nu - E_B - W f_s, \quad (2.20)$$

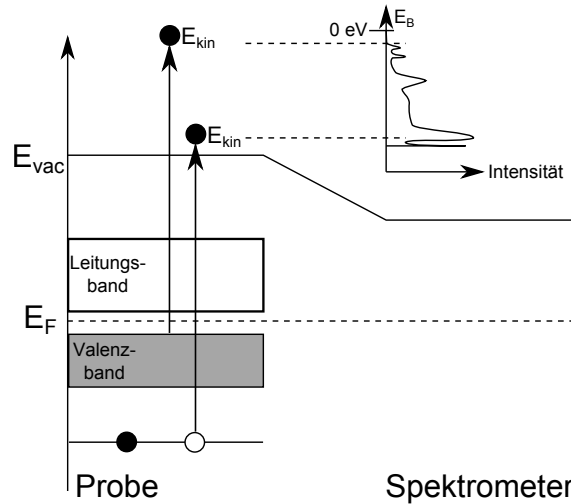


Abbildung 2.10.: Energieschema von Emission und Detektion eines Photoelektrons.

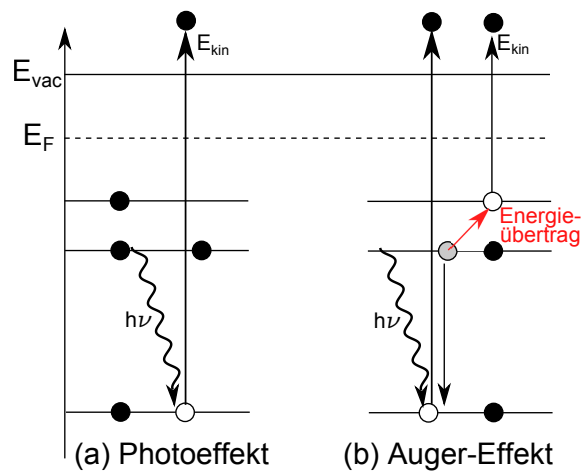


Abbildung 2.11.: Darstellung des (a) Photoeffektes und des (b) Auger-Effektes im Vergleich.

wobei  $E_{kin}$  die kinetische Energie der Elektronen und  $Wf_s$  die Austrittsarbeit der Probe ist.

Da die Austrittsarbeit probenabhängig ist und somit ohne Kenntnis der Austrittsarbeit keine direkte Zuordnung von kinetischer Energie der Elektronen zur Bindungsenergie möglich ist, wird die Probe mit dem Spektrometer leitend verbunden. Dadurch wird das Elektron auf dem Weg zum Spektrometer um die Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer beschleunigt und die kinetische Energie ergibt sich probenunabhängig zu

$$E_{kin} = h\nu - E_B - Wf_{an}. \quad (2.21)$$

Die Austrittsarbeit des Spektrometers kann durch eine Kalibrationsmessung, zum Beispiel anhand der Messung der Fermikante eines Metalls wie Silber, bestimmt und korrigiert werden.

Neben dem Photoeffekt (Abbildung 2.11a) werden in den XP-Spektren auch Elektronen detektiert, die durch den Auger-Effekt zustande kommen. Beim Auger-Effekt (Abbil-

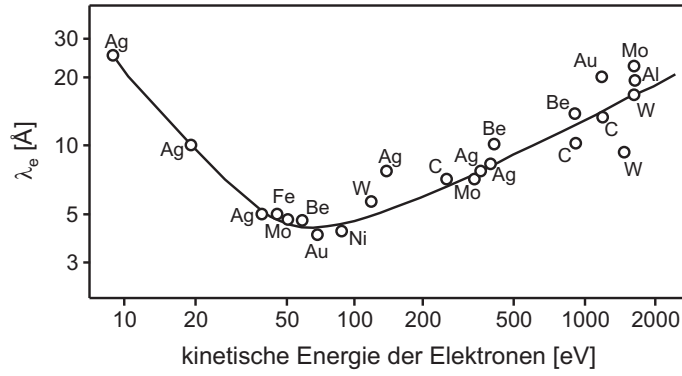


Abbildung 2.12.: Mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  für Elektronen (nach [95]).

dung 2.11b) wird zunächst ein Photoelektron aus einem Rumpfniveau gelöst. Ein Elektron aus einer höher liegenden Schale kann daraufhin die freie Position des Photoelektrons einnehmen. Die freiwerdende Energie wird dabei auf ein weiteres Elektron übertragen, wodurch ein weiteres Elektron in Vakuum emittiert wird. Dieses Elektron kann ebenfalls detektiert werden. Anders als bei Photoelektronen ist die kinetische Energie der Auger-Elektronen dabei unabhängig von der Anregungsenergie.

Die Photoemissionsspektroskopie ist eine oberflächensensitive Methode. Abhängig von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen ergeben sich mittlere freie Weglängen  $\lambda_e$  zwischen 0,5 nm und 3 nm, wie in Abbildung 2.12 dargestellt ist. Die mittlere freie Weglänge begrenzt die maximale Tiefe, aus der Elektronen aus der Probe austreten können, sodass typischerweise bei Messungen mit  $E_{kin} = 50$  eV eine Informationstiefe von 0,5 nm erreicht wird.

Da die kinetische Energie der Elektronen bei einer festen Anregungsenergie von der Bindungsenergie abhängig ist, ergeben sich für Emissionsbanden bei unterschiedlichen Anregungsenergien unterschiedliche Informationstiefen. Dies kann durch Anpassung der Anregungsenergien, zum Beispiel durch die Messung am Synchrotron, verhindert werden.

Die Intensität der einzelnen spektralen Komponenten ist von mehreren Faktoren abhängig. Diese sind neben der Konzentration des jeweiligen Elements in der Probe der Wirkungsquerschnitt, welcher theoretisch berechnet ist [96], sowie die Transmissionsfunktion, einer geräteabhängigen Funktion. Aus diesen Parametern ergeben sich die sogenannten Sensitivitätsfaktoren  $S_i$ , die einen Zusammenhang zwischen der spektralen Fläche und dem atomaren Intensitätsverhältnis bieten. Hierbei lässt sich die Konzentration  $C$  eines Elements  $E$  aus

$$C_E = \frac{\frac{I_E}{S_E}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}} \quad (2.22)$$

aus den Intensitäten  $I_i$  berechnen.

Des Weiteren ist es mit XPS möglich, Schichtdicken von Proben zu bestimmen. Hierbei muss die Probe vor und nach dem Aufbringen einer dünnen Schicht vermessen werden. Aus dem Intensitätsverhältnis  $\frac{I}{I_0}$  einer Substratmission bei einem Messwinkel  $\alpha$  kann mit

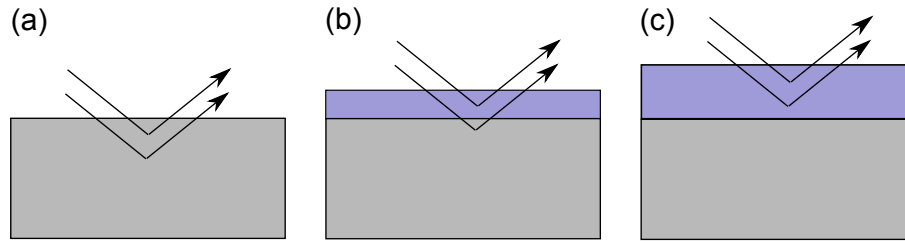


Abbildung 2.13.: Aufbau eines Grenzflächenexperiments.

der inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda_e$  die Schichtdicke  $d$  berechnet werden:

$$d = -\lambda_e \sin(\alpha) \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.23)$$

## 2.4. Grenzflächen

Für die Untersuchung oberflächennaher Reaktionen ist es interessant, das schrittweise Wachstum an der Grenzfläche zu untersuchen. Eine solche Grenzflächenuntersuchung kann zwischen zwei Feststoffen erfolgen, wenn zum Beispiel beide Materialien mittels Sputtern aufgebracht werden können. Außerdem ist es möglich, Flüssigkeiten auf eine gekühlte Probe aufzubringen. Durch die Kühlung kann die Flüssigkeit kondensieren, sodass die Grenzfläche vermessen werden kann.

Für die Durchführung eines Grenzflächenexperiments wird in einem ersten Schritt (Abbildung 2.13a) zunächst das reine Substrat vermessen. Anschließend wird schrittweise das Adsorbat aufgebracht, sodass sowohl Substrat als auch Adsorbat beobachtet werden können (Abbildung 2.13b). Im weiteren Verlauf des Experiments wird schrittweise mehr Adsorbat aufgebracht, sodass im Laufe des Experiments der Anteil des Substrats zurückgeht [97].

Aus Grenzflächenexperimenten können Informationen über die elektronischen und chemischen Eigenschaften gewonnen werden. Es können beispielsweise Reaktionen an der Grenzfläche beobachtet werden, die zur Bildung einer Reaktionsschicht führen können. Aus diesem Grund ist die Durchführung eines solchen Experiments eine wichtige Methode zur Charakterisierung der SEI-Bildung einer Batterie.

Neben den chemischen Reaktionen können mit XPS auch Information über die Bandausrichtung an der Grenzfläche gewonnen werden. Ein Banddiagramm für den Fall einer Halbleiter-Halbleiter-Grenzfläche ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Betrachtet man beide Halbleiter getrennt sind die Vakuumniveaus identisch und die Fermi-niveaus unterscheiden sich (Abbildung 2.14a). Bringt man die Halbleiter in Kontakt, so werden Elektronen transferiert, bis ein Gleichgewicht zwischen Elektronentransfer und dem dadurch erzeugten elektrischen Feld entsteht. Dies entspricht einer Angleichung des Fermi-niveaus. Gleichzeitig kommt es zu einer Bandverbiegung in den Halbleitern. Im Falle des in Abbildung 2.14b gezeigten Beispiels kommt es zu einem Elektronentransfer von Halbleiter 1 in Halbleiter 2, welcher gleichbedeutend mit einer Bandverbiegung nach oben in Halbleiter 1 und einer Bandverbiegung nach unten in Halbleiter 2 ist.

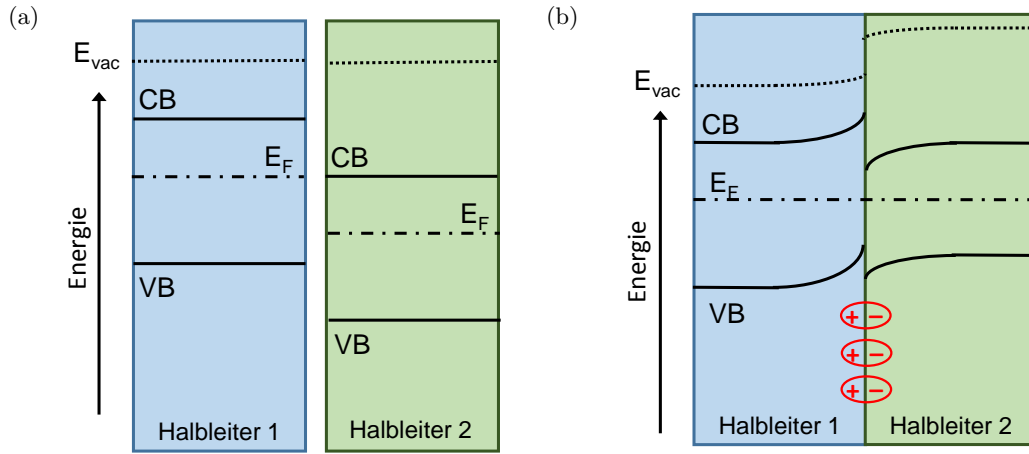


Abbildung 2.14.: Banddiagramm von Substrat und Adsorbat (a) ohne Kontakt und (b) in Kontakt.

Im einfachsten Fall können die Bandverbiegungen mit Hilfe der Anderson-Regel bestimmt werden [98]. Diese besagt, dass die energetischen Abstände von Valenzband (oder Leitungsband) zwischen den beiden Halbleitern dem energetischen Abstand im nicht verbundenen Fall entsprechen müssen:

$$\Delta E_{CB} = |E_{CB1} - E_{vac1}| - |E_{CB2} - E_{vac2}| \quad (2.24)$$

$$\Delta E_{VB} = |E_{CB1} + E_{G1} - E_{vac1}| - |E_{CB1} + E_{G2} - E_{vac1}| \quad (2.25)$$

Diese Beschreibung erlaubt allerdings nur tendenzielle Informationen, da hierfür weder die Bildung von Grenzflächenzuständen noch die Bildung von Defektzuständen oder Störungen der Gitterstruktur an der Grenzfläche in Betracht gezogen werden.

Zusätzlich zur Bandverbiegung können anhand des Verlaufs des Vakuumniveaus Informationen über Oberflächendipole ( $\delta$ ) gesammelt werden. Bei einem Oberflächendipol handelt es sich um eine dipolare elektrische Polarisierung an der Oberfläche, der beispielsweise durch ionische Bindungen an der Oberfläche entstehen kann. Nach

$$\delta = eV_{bb} + \Delta Wf \quad (2.26)$$

kann aus dem Unterschied der Veränderung zwischen der Austrittsarbeit ( $\Delta Wf$ ) und der Bandverbiegung ( $eV_{bb}$ ) der Betrag und die Richtung eines Oberflächendipols bestimmt werden.

Ein Oberflächendipol kann beispielsweise durch die gleiche Ausrichtung mehrerer adsorbierten Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment zustande kommen, wie in Abbildung 2.14b schematisch dargestellt. Weitere mögliche Ursache für die Bildung eines Dipols können Oberflächenladungen, welche durch Unterschiede in der Elektronendichte zustande kommen, oder der Transfer von geladenen Ionen durch die Grenzfläche sein.

Um die Auswirkungen auf die XPS-Messungen zu zeigen, ist in Abbildung 2.15a zunächst die energetische Anordnung für einen Halbleiter gezeigt. Wie im vorherigen Abschnitt erklärt, kann hier durch die leitende Verbindung von Probe und Analysator und die daraus



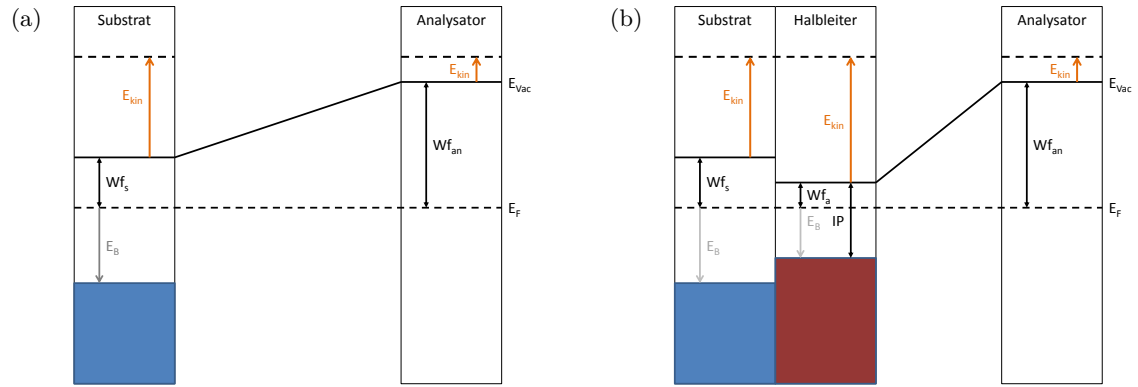


Abbildung 2.15.: Banddiagramme (a) eines Halbleiters sowie (b) einer Halbleiter-Halbleiter-Grenzfläche.

resultierende Angleichung des Fermi-niveaus die Bindungsenergie bestimmt werden. In Abbildung 2.15b wurde ein zweiter Halbleiter aufgebracht. Da hierbei auch eine ausreichende Leitfähigkeit für Elektronen vorhanden ist, werden die Fermi-Niveaus angepasst und die korrekte Bindungsenergie kann bestimmt werden.

## 2.5. Elektrochemische Grenzflächen

Bei der Untersuchung von Elektrode-Elektrolyt-Grenzflächen kommt als ergänzende Schwierigkeit hinzu, dass die Elektrolyte nicht elektrisch leitfähig sind. Daher ist es interessant, die Einflüsse der isolierenden Schicht auf die XPS-Messungen im Vergleich zu Metall- bzw. Halbleitergrenzflächen zu betrachten. Ersetzt man die leitfähige Schicht durch eine isolierende Schicht, kann keine Angleichung der Fermi-niveaus mehr erfolgen. Stattdessen sind in Abwesenheit von Grenzflächendipolen die Vakuumniveaus angeglichen. Betrachtet man eine Batterie-Halbzelle aus Elektrode und Elektrolyt ergibt sich die in Abbildung 2.16a gezeigte energetische Anordnung. Anders als bei einer elektrochemisch inaktiven Grenzfläche ist das Vakuumniveau nicht angeglichen, sondern es kommt noch ein Beitrag durch das elektrostatische Potential hinzu. Das elektrochemische Potential

$$\mu^* = \mu + ze\Phi \quad (2.27)$$

besteht aus zwei Beiträgen, einem elektronischen und einem ionischen Beitrag, der durch bewegliche geladene Ladungsträger zustande kommt. Im Fall einer Lithium-Ionen-Batterie handelt es sich dabei um Lithium-Ionen:

$$ze\Delta\Phi = \Delta\mu_{Li^+} \quad (2.28)$$

Hier beschreibt  $z$  die Anzahl der Ladungen,  $e$  die Elementarladung sowie  $\Phi$  das innere elektrische Potential. Um das elektrochemische Potential anzugleichen, findet beim Kontakt zweier Phasen, wie zum Beispiel Elektrode und Elektrolyt, ein Transfer von Lithium-Ionen (oder Elektronen) statt.

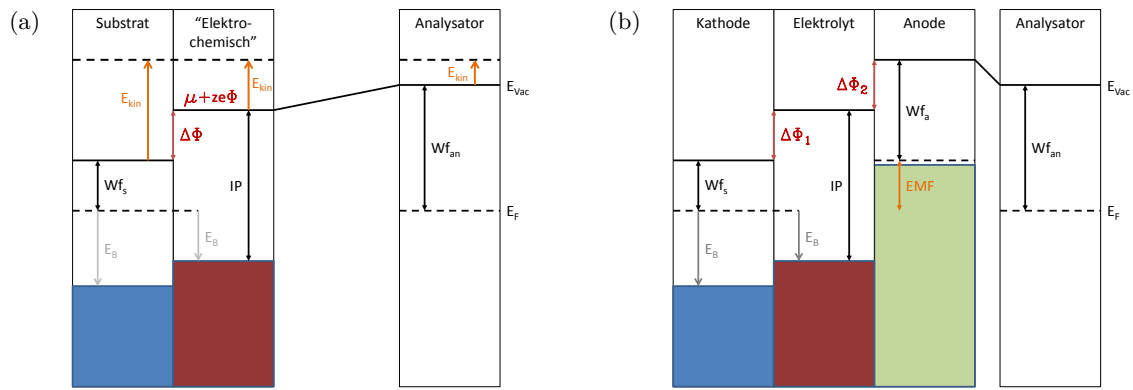


Abbildung 2.16.: Banddiagramme (a) einer elektrochemisch aktiven Halbleiter-Isolator-Grenzfläche sowie (b) einer vollständigen Batteriezelle.

In Abbildung 2.16b ist eine vollständige Batterie gezeigt. Diese entspricht im Wesentlichen zweier elektrochemischer Grenzflächen. Hierbei gibt es in der Kathode und in der Anode ein unterschiedliches Fermi-niveau. Die Differenz der Fermi-niveaus ist dabei die elektromotorische Kraft (EMF), welche der Spannung der Batterie entspricht.

**Teil III.**

**Durchführung**



## 3. Charakterisierung

Für die Charakterisierung der hergestellten Schichten und Grenzflächen wurden verschiedene Geräte an unterschiedlichen Messsystemen verwendet. Diese Systeme werden in diesem Kapitel vorgestellt und erläutert.

### 3.1. Systeme

#### 3.1.1. Daisy BAT

Das Daisy BAT (Darmstädter Integriertes System für Batterieforschung) ist ein integriertes UHV-System bestehend aus diversen Präparationskammern sowie einer XPS/UPS-Messeinheit. Der Aufbau der Anlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Alle Kammern sind hierbei über einen Zentralverteiler miteinander verbunden, sodass ein Transfer zwischen den Kammern und zum XPS ohne Kontakt mit der Luft erfolgen kann. Der Basisdruck liegt in diesem System bei etwa  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar.

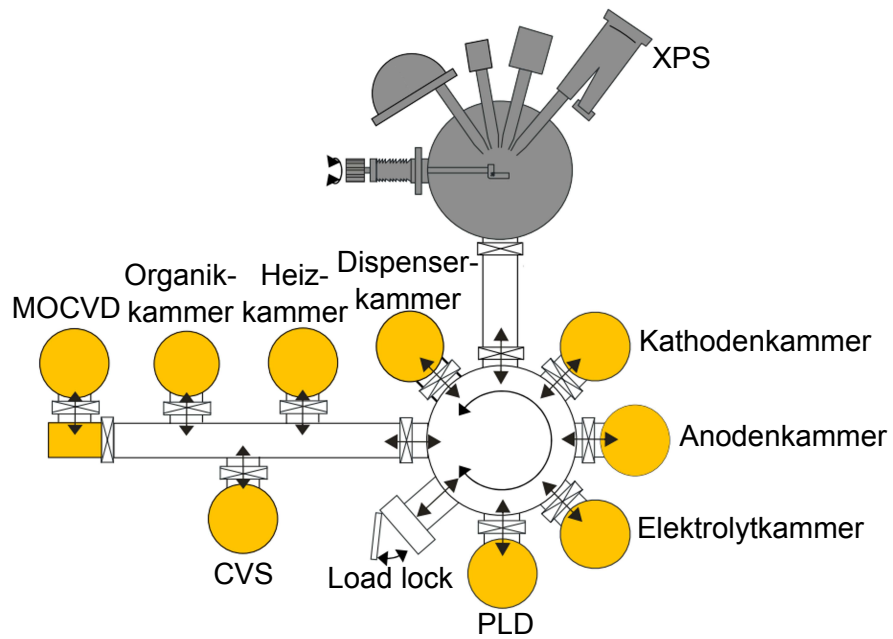
Zur Präparation von dünnen Schichten stehen drei Sputterkammern zu Verfügung, die anhand ihrer ursprünglichen Benutzung als Anodenkammer, Kathodenkammer und Elektrolytkammer benannt sind. In jeder der Kammern stehen bis zu drei Sputterquellen zur Verfügung, womit zahlreiche Materialien wie  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , LiPON sowie diverse Metalle wie Cobalt oder Zirkon gesputtert werden können. Im Gegensatz zu den anderen Kammern ist es in der Anodenkammer aufgrund der Geometrie nicht möglich, einen Co-sputterprozess, also ein paralleles Sputtern aus zwei oder mehr Targets, durchzuführen. Mit Ausnahme des Grenzflächenexperiments  $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ , wo die Lithiumcarbonatschichten in der Elektrolytkammer hergestellt wurden, wurden alle im Rahmen dieser Arbeit erstellten Schichten in der Anodenkammer abgeschieden.

Alle Kammern sind mit mehreren Magnetrons von Thin Film Consulting<sup>1</sup> ausgestattet, welche mit kommerziell verfügbaren 2-Zoll-Targets bestückt wurden. Als Sputtergase stehen Stickstoff, Sauerstoff, Argon sowie eventuell benötigte Reaktionsgase wie Kohlenstoffdioxid

---

<sup>1</sup>Thin Film Consulting ION'X 2UHV

(a)



(b)

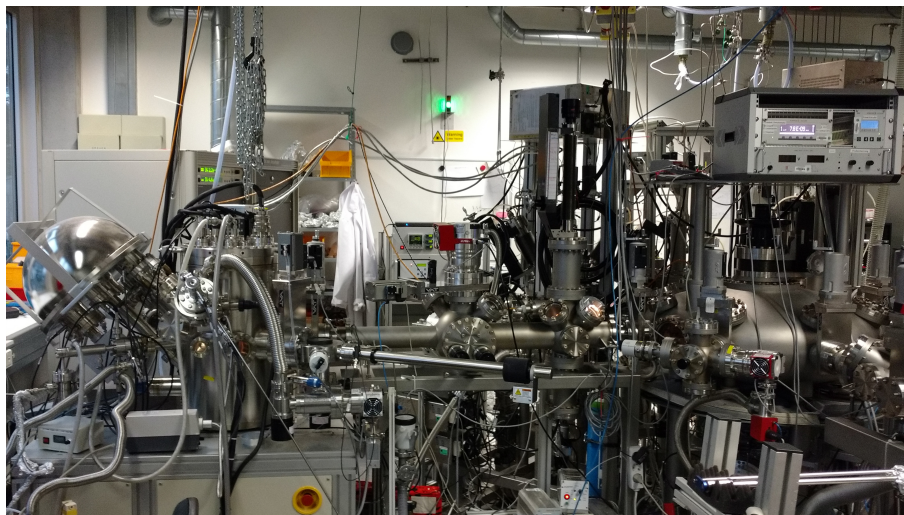


Abbildung 3.1.: Aufbau des Daisy BAT.

zur Verfügung. Diese sind über einen Massenflussregler an die Kammer angeschlossen. Mittels eines Plattenventils wird die Pumpleistung der Turbopumpe verändert, sodass hiermit der Druck in der Sputterkammer variiert werden kann. Zur Abscheidung wird ein RF-Generator von Trumpf<sup>2</sup> verwendet, mit dem die gewünschte Leistung gewählt wird. Zur Optimierung der Leistungsübertragung wird die Impedanz mittels einer Matchbox minimiert. Außerdem besteht die Möglichkeit, mit einer eingebauten Halogenlampe die Proben während des Sputtervorgangs zu heizen. Hierbei werden Temperaturen von bis zu 700 °C erreicht. Zusätzlich ist die Probe auf einer drehbaren und höhenverstellbaren Probenbühne fixiert, sodass die Probe innerhalb der Kammer gedreht und der Abstand zwischen Probe und Target variiert werden kann. Die genauen Präparationsparameter für die verschiedenen Schichten sind in Kapitel 4.2 beschrieben.

Als weitere Depositionsmethoden stehen eine Kammer zur Verwendung mit Lithium-Dispensern, eine MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), eine CVS (Chemical Vapor Synthesis) sowie eine PLD (Pulsed Layer Deposition) zur Verfügung, die jedoch nicht zur Probenpräparation genutzt wurden.

Zur Analyse der präparierten Schichten ist das Daisy BAT mit der kombinierten XPS/UPS-Messeinrichtung Physical Electronics Versaprobe PHI 5000 ausgestattet. Die XPS ist mit einer monochromatischen Al  $K_{\alpha}$ -Röntgenröhre sowie einer nicht monochromatischen Mg $K_{\alpha}$ -Röntgenröhre ausgestattet. Für die Messung der Detailspektren wurde stets eine Passenergie von 23,5 eV gewählt.

Neben der Röntgenquelle ist die Anlage mit einer Helium-Gasentladungslampe ausgestattet, die Messungen mit ultravioletter Strahlung ermöglicht. Hiermit können Valenzbandzustände in höherer Intensität sowie die Sekundärelektronenkante vermessen werden. Zudem ist eine Ionenquelle verbaut, welche ein Sputtern der Probe mit Argon-Ionen zur Reinigung der Oberfläche ermöglicht. Mit dem Gerät können auch Proben neutralisiert werden: Durch den parallelen Beschuss von Argonionen und Elektronen kann ein Aufladen von nichtleitenden Proben verhindert werden.

### 3.1.2. Daisy Move

Das Daisy Move ist eine Vakuumtransportkammer zum Transport von Proben zwischen verschiedenen Vakuumsystemen, zum Beispiel zwischen dem Daisy BAT und dem Daisy FUN (Darmstädter Integriertes System für fundamentale Untersuchungen) oder zum Transport von Proben zum Synchrotron. Hierbei spielte bei der Planung neben einer guten Transportfähigkeit auch ein sehr guter Druck nach mehreren Tagen ungepumpten Betriebs eine entscheidende Rolle [99]. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3.2 gezeigt: Zum Transport und Anschluss ist die höhenverstellbare Kammer auf einem Wagen montiert, welcher eine Anpassung der Höhe an den Anschlussflansch des jeweiligen Vakuumsystems ermöglicht. Für den Transport kann die Kammer zusätzlich in eine vertikale Position gebracht werden. Mittels eines Manipulators können bis zu acht Proben in einer Garage geparkt werden.

---

<sup>2</sup>Trumpf Hüttinger PFG 300 RF

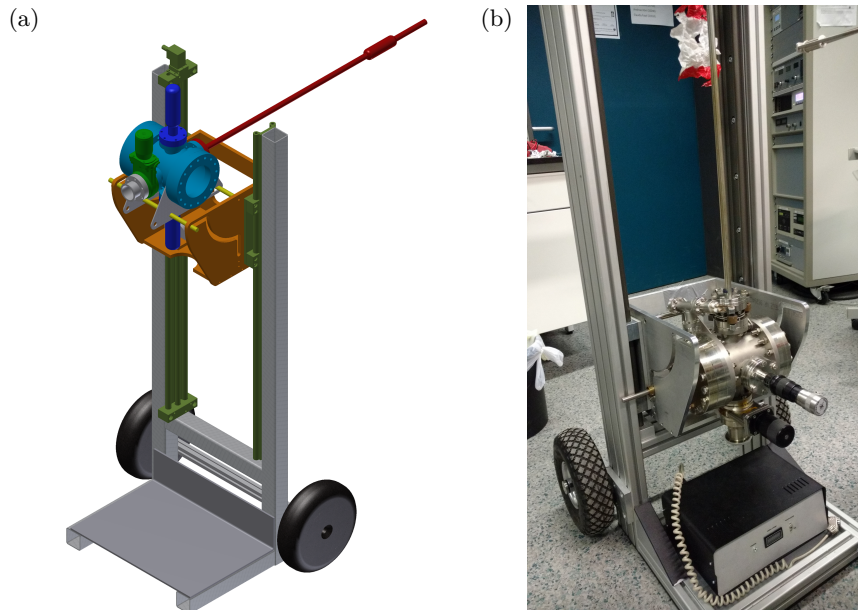


Abbildung 3.2.: Daisy Move (Schematischer Aufbau aus [99]).

Um im ungepumpten Zustand ein Vakuum von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar oder besser zu erhalten, ist ein Gettermaterial<sup>3</sup>, bestehend aus einer Zirkon-Vanadium-Eisen-Legierung, eingebaut. Dieses Material wird durch einen Heizschritt auf  $450^\circ\text{C}$  aktiviert und nimmt anschließend die gängigen Gase auf und erhält so einen Druck von typischerweise  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar oder besser aufrecht. Wird der gewünschte Enddruck nicht mehr erreicht, kann das Material durch ein weiteres Heizen regeneriert werden.

### 3.1.3. Daisy FUN

Neben dem Daisy BAT wurden zahlreiche Messungen dieser Arbeit am Daisy FUN durchgeführt. Hierfür wurden entweder Proben am Daisy FUN präpariert oder mittels Daisy Move aus den Sputterkammern am Daisy BAT unter Vakuum transferiert. Der Aufbau des Daisy FUN ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, besteht das Daisy FUN wie das Daisy BAT aus einem Zentralverteiler-System, an das mehrere Präparations- und Analysekamern angeschlossen sind. So wurden zum Beispiel in der Organikkammer im Rahmen dieser Arbeit lithiierte Siliziumschichten hergestellt, welche mittels XPS, UPS und HREELS vermessen wurden.

Außerdem besteht die Anlage aus einer ALD (Atomic Layer Deposition), einer Sputterkammer sowie einem Glaskreuz, an dem Immersionsexperimente sowie elektrochemische Messungen ohne den Kontakt zu Luft durchgeführt werden können. Diese Methoden wurden jedoch für diese Arbeit nicht verwendet und daher an dieser Stelle nicht genauer diskutiert.

Bei der im Daisy FUN verwendeten XPS handelt es sich um ein Modell von Specs mit einer XR50M Röntgenquelle und einen Phoibos HSA 3500 Analysator. Im Gegensatz zum Daisy BAT besitzt dieses keinen Neutralisator, bietet dafür aber die Möglichkeit der Messung

<sup>3</sup>ST707/CTAM/30D von SAES Getters



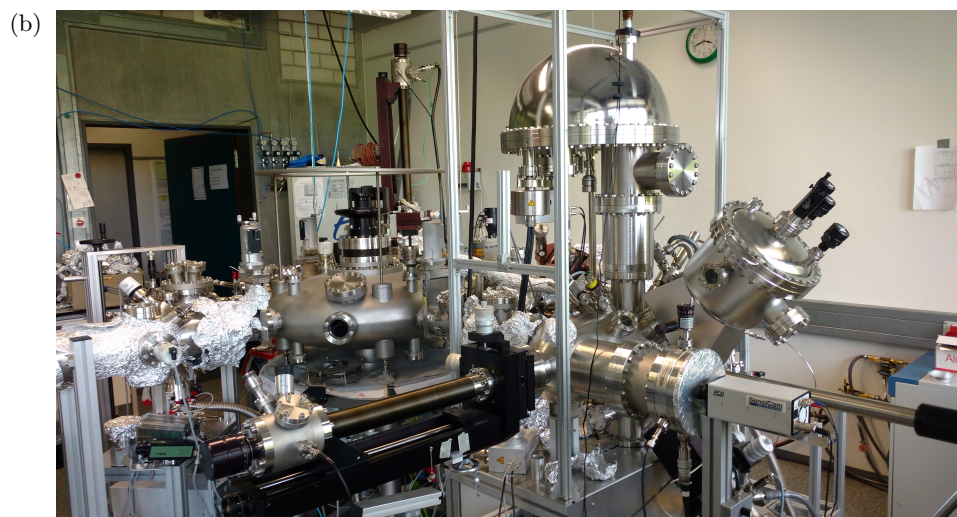
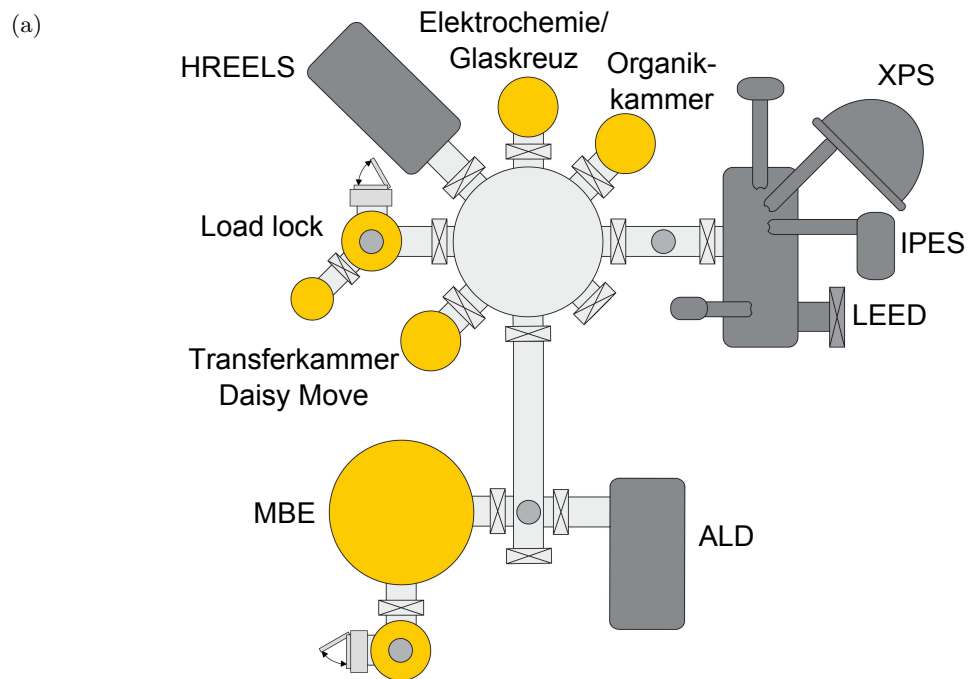


Abbildung 3.3.: Aufbau des Daisy FUN.



Abbildung 3.4.: SOLIAS am Bessy II.

mittels inverser Photoemissionsspektroskopie. Ein kurzer Vergleich der beiden XPS-Geräte folgt in Abschnitt 3.2.

Bei dem HREELS handelt es sich um ein Specs Delta 0.5, welches Halbwertsbreiten von bis zu 0,5 meV ermöglicht. Eine genauere Beschreibung des HREELS folgt in Abschnitt 3.3.

#### 3.1.4. SoLiAS

Einige der gezeigten Messungen wurden an der SoLiAS (Solid Liquid Analysis System) am Synchrotron Bessy II (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) in Berlin-Adlershof durchgeführt. In Abbildung 3.4 ist ein Foto des Systems gezeigt. Die Hauptanalysemethode der SoLiAS ist die Photoemissionsspektroskopie. Hierfür steht zur Detektion der Photoelektronen ein Specs Phoibos 150 Halbkugelanalysator zur Verfügung. Die SoLiAS bietet die Möglichkeit Fest-Flüssig-Grenzflächen zu untersuchen. Dazu ist sie mit einem kühlbaren Manipulator sowie einer Adsorptionskammer ausgestattet, womit Adsorptionsexperimente durchgeführt werden können. Zudem besteht an der SoLiAS die Möglichkeit, Proben zu heizen oder zu sputtern.

Außerdem kann über einen freien CF63-Flansch eine Präparationskammer an die SoLiAS angeflanscht werden, was eine Präparation von Proben in einer Sputterkammer sowie einen anschließenden in-situ Transfer in das Messsystem ermöglicht.

Ein wesentlicher Vorteil der Messungen am Synchrotron ist, dass die XPS mit Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle betrieben wird. Diese bietet neben hoher Intensität und geringer Linienbreite auch den Vorteil, dass die kinetische Energie der Photoelektronen variabel ist und so die Oberflächensensitivität verändert werden kann. Zudem ändern sich mit der Anregungsenergie auch die Wirkungsquerschnitte, sodass insbesondere eine Messung des L1s-Zustands wesentlich leichter möglich ist.

Die in dieser Arbeit gezeigten Experimente mit der SoLiAS fanden an zwei verschiedenen Beamlines (U49-PGM2 und UE56/2-PGM1) am Bessy II statt. Beide Strahlrohre

	Daisy BAT	Daisy FUN
Anode	Al	Al
Winkel	45 °	90 °
Passenergie	23,5 eV	10 eV
Ar-Sputtern	ja	ja
UPS	ja	ja
Neutralisator	ja	nein

Tabelle 3.1.: Vergleich der verwendeten Einstellungen und experimentellen Möglichkeiten der XPS-Systeme am Daisy BAT und Daisy FUN.

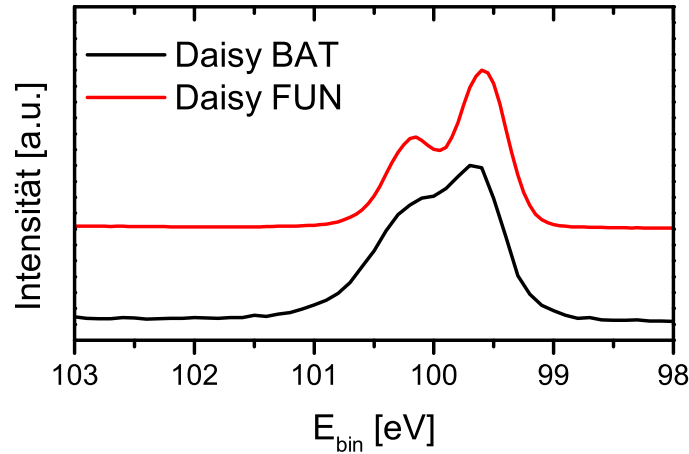


Abbildung 3.5.: Geätzte Silizium-Probe gemessen mit den Standardeinstellungen am Daisy FUN und Daisy BAT.

ermöglichten Messungen mit einer Anregungsenergie im Bereich von etwa 80 eV bis 1200 eV, unterscheiden sich aber in Intensität, Auflösung und Größe des Röntgenstrahls.

### 3.2. XPS

Da in dieser Arbeit Messungen sowohl am Daisy BAT als auch am Daisy FUN durchgeführt wurden, werden in diesem Kapitel kurz die wesentlichen Unterschiede und Gemeinsamkeiten erläutert. Beide Spektrometer besitzen eine monochromatisierte Aluminium-Anode und nutzen somit die gleiche Anregungsenergie für die Messungen.

Ein Unterschied der beiden Systeme besteht in der typischerweise verwendeten Passenergie für Detailspektren, die sich auf die Auflösung der Spektren auswirkt. In Abbildung 3.5 sind zwei Si2p-Spektren, die mittels Ammoniumfluorid nasschemisch geätzt wurden, gezeigt. Man erkennt, dass die Spektren am Daisy FUN eine bessere Auflösung und Zählrate zeigen.

Für beide XPS-Messsysteme wurde zur Kalibrierung eine metallische Silberprobe vermessen. Die Messdaten wurden anschließend anhand der Verschiebung der Fermikante korrigiert. Eine exemplarische Messung der Fermikante ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Ein Fit mit der Fermifunktion

$$A \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \Delta E}{k_B T}\right) + 1} \quad (3.1)$$

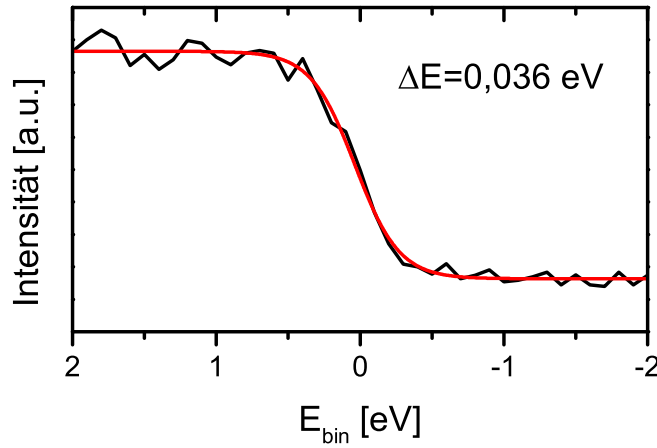


Abbildung 3.6.: Kalibration der Bindungsenergie anhand der Fermikante.

ergibt in diesem Beispiel eine Verschiebung von 0,036 eV, um die die gemessenen Bindungsenergien korrigiert werden müssen. Durch die Kalibrierung kann zwischen den beiden Systemen kein Unterschied in der Bindungsenergieachse beobachtet werden.

Für die Auswertung der gemessenen Spektren wurde der Untergrund in Form einer Shirley-Funktion [100] abgezogen. Für die Fits wurde eine Gauß-Lorentz-Funktion mit einem konstanten Lorentz-Anteil von 30 Prozent ( $m = 0,3$ ) verwendet, da dieses Verhältnis die Messdaten am besten widerspiegelte:

$$\frac{\exp\left(-4 \ln 2 (1 - m) \frac{(x-E)^2}{w^2}\right)}{1 + 4m \frac{(x-E)^2}{w^2}} \quad (3.2)$$

$E$  ist hierbei die Position des Maximums,  $w$  die Halbwertsbreite.

### 3.3. HREELS

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Einrichtung des Elektronenstrahls, mit der Optimierung und dem Messvorgang des HREELS sowie der Auswertung der HREEL-Spektren. Der Prozess der Einrichtung und Optimierung ist komplex, da hierfür zahlreiche Spannungen der einzelnen Monochromatoren und Blenden so gewählt werden müssen, dass der Elektronenstrahl durch das System gelangt.

Vor Beginn der Arbeit waren das HREELS-System nur erste Messungen durchgeführt worden, eine Optimierung der Intensität und der Halbwertsbreiten wurde nicht vorgenommen. Daher wird im Weiteren kurz die Optimierung des Systems beschrieben, welche durchgeführt wurde, bevor das System in den Routinebetrieb übergehen konnte.

Um das Spektrometer in Betrieb zu nehmen, musste zunächst der Elektronenstrahl so durch das System gelenkt werden, dass er in das Channeltron trifft. Diese Einrichtung muss wiederholt werden, wenn das System für längere Zeit nicht genutzt wurde, da sich die Austrittsarbeiten der Oberflächen im Spektrometer ändern können, wodurch die Zählrate zurückgeht.

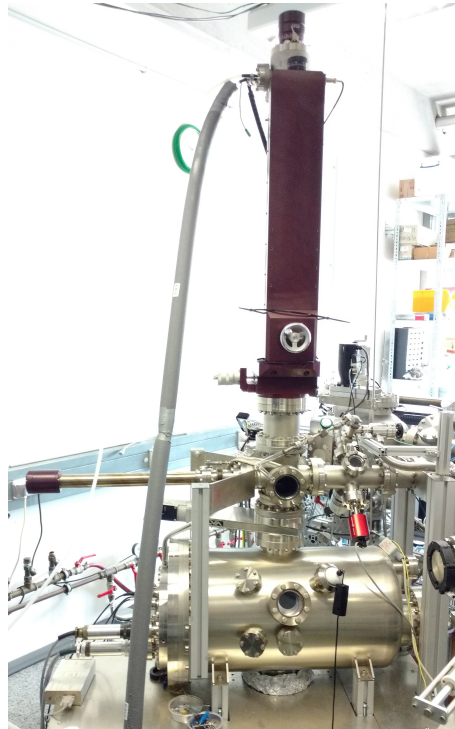


Abbildung 3.7.: HREEL Spektrometer mit angeschlossener Kühlleitung.

Um den Elektronenstrahl durch das System zu lenken, können zahlreiche Spannungen variiert werden, die in Abbildung 3.8 dargestellt sind. Auf Grund der großen Anzahl an Parametern, ist es schwer im direkten Betrieb eine Zählrate zu erreichen. Daher wird bei der Einrichtung des Spektrometers zunächst der sogenannte „Straight through“-Modus verwendet. Dazu wird der Analysator so gedreht, dass der Elektronenstrahl ohne Streuung an der Probe in den Analysator trifft. Da dies zu höheren Strömen am Channeltron führt, wird anstelle des Channeltrons ein Picoamperemeter zur Strommessung verwendet, um die Zerstörung des Channeltrons zu verhindern.

Um den Elektronenstrahl nun durch das System zu lenken, gibt es die Möglichkeit den Strom an Blenden vor und hinter dem Vormonochromator sowie dem Monochromator zu messen. Mittels eines weiteren Picoamperemeters kann der Strom an den Blenden gemessen werden. Da nur ein Strom detektiert wird, wenn die Elektronen auf die Blende treffen und nicht jene Elektronen, die die Blende passieren können, gibt der Strom nur Informationen über den Elektronenstrom, der in den jeweiligen Monochromator eintrifft, nicht aber über die Einstellungen des Monochromators an dessen Ende er folgt. So muss beispielsweise der Strom am Ausgang des Monochromators  $I_{HMA}$  (vgl. Abbildung 2.3) durch die Variation der Vormonochromatoreinstellungen optimiert werden. Durch ein schrittweises Optimieren der einzelnen Monochromatoren kann dann ein Elektronenstrom nach dem Analysator gemessen werden. Typische Ströme an den Blenden sind  $I_{EVM} = 0,98 \mu\text{A}$ ,  $I_{HME} = 100 \text{ nA}$  und  $I_{HMA} = 2 \text{ nA}$ . Die Benennung der Ströme folgt hier der Benennung der Blenden in Abbildung 2.3.

Anschließend können alle weiteren Parameter optimiert werden, um einen möglichst hohen Strom am Channeltron messen zu können. Hierzu zählen neben den genauen Winkeleinstel-

formula											
Rep		A1	A2	A3	EVM						
-2.844899		40.74900	-2.647010	-1.483908	0.200000						
PK		dA1	dA2	dA3							
-2.176288		-0.74106	3.10461	-0.52971							
UVM	DVM	UM	DM	HMA	B1	B2					
0.855641	-1.323701	0.037646	-0.989897	-0.000000	-1.09213	2.05858					
dUVM	dDVM	dUM	dDM		dB1						
3.000000	-0.120132	2.000000	-0.006295		0.09702						
B3	B4	UA	DA	C1	C2	C3					
1.67584	-0.94776	0.045162	-0.984301	0.527701	1.827711	2.027711					
	dB4	dUA	dDA	dC1		dC3					
	0.03771	2.000000	-0.017101	0.000000		0.000000					
Cht Eing.	Cht Geh.	E0	delta phi	Scan fine	Scan coarse						
0.02770	-11.50000	6.0000	0.0000	0.00000000	0.00000000						
overflow		scan zero		save		recall		print		ok	

Abbildung 3.8.: Variation der Spannungen zur Optimierung der Intensität. Die Benennung der Spannungen erfolgt wie in Abbildung 2.3.

lungen auch alle anderen Parameter des Systems, die exemplarisch für ein Experiment in Abbildung 3.8 gezeigt sind. Zusätzlich besteht die Möglichkeit einer Selbstoptimierung des Systems. Diese führt nacheinander für eine Spannung eine Optimierung in einem vorher definierten Energiebereich durch. Durch mehrfaches Durchführen dieser Optimierung kann ein (lokales) Intensitätsmaximum erreicht werden.

Ist diese Optimierung erfolgt, kann eine Probe in Spiegelgeometrie in das System verbracht werden und das Channeltron wieder in Betrieb genommen werden. Zusätzlich kann zur Optimierung der Intensität ein Potential an die Probe angelegt werden, um Austrittsarbeitsdifferenzen der Probe auszugleichen. Anschließend wird zunächst wieder eine manuelle oder automatische Optimierung der Spannungen durchgeführt. Durch konsequentes Verringern der Passenergien der Monochromatoren und anschließendes Optimieren kann die gewünschte Auflösung für die Messungen erreicht werden. Diese kann anhand von Tabelle 3.2 abgeschätzt werden.

In Abbildung 3.9 ist die Form der Bande elastisch gestreuter Elektronen einer unbehandelten Si(111)-Probe bei verschiedenen Einstellungen von  $dUVM$ ,  $dUM$  und  $dAM$  gezeigt. Man erkennt hier, dass mit sinkenden Werten die Intensität deutlich zurückgeht. So ist die Intensität bei  $dUVM = 2,0\text{ V}$  und  $dUM = dAM = 1,0\text{ V}$  zwanzigmal so klein wie die Intensität bei  $dUVM = 4,0\text{ V}$  und  $dUM = dAM = 3,5\text{ V}$ . Allerdings ergibt sich mit steigenden Werten von  $dUVM$ ,  $dUM$  und  $dAM$  auch ein Anstieg der Halbwertsbreiten, welche in der Abbildung gezeigt sind. Hier wird eine mehr als doppelt so große Halbwertsbreite für  $dUVM = 4,0\text{ V}$  und  $dUM = dAM = 3,5\text{ V}$  beobachtet wie für  $dUVM = 2,0\text{ V}$  und  $dUM = dAM = 1,0\text{ V}$ . Generell sind die gemessenen Halbwertsbreiten größer als die in Tabelle 3.2 angegebenen, da neben der instrumentellen Auflösung auch die Probe einen Einfluss auf die Breite hat.

Für die Messungen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wurde für den Vormonochro-



dUVM [V]	dUM / dAM [V]	Auflösung [meV]
4,4	4,0	10,0
4,0	3,5	9,0
3,6	3,0	7,7
3,5	2,5	6,5
3,0	2,0	5,3
2,5	1,5	4,0
2,0	1,0	3,0
1,8	0,8	2,5
1,6	0,6	2,0
1,5	0,5	1,7
1,4	0,4	1,4
1,2	0,3	1,0
1,1	0,2	0,7

Tabelle 3.2.: Instrumentelle Auflösung des HREEL-Spektrometers in Abhängigkeit der Passenergien (aus [101]).

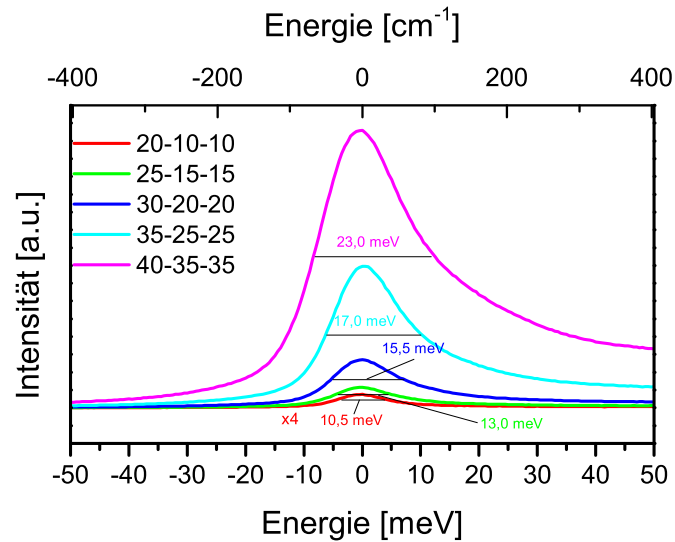


Abbildung 3.9.: Form der Bande elastisch gestreuter Elektronen von unbehandeltem Si(111) bei verschiedenen Passenergien.

mator eine Passenergie von 3 eV und für den Monochromator sowie den Analysator eine Passenergie von 2 eV gewählt. Diese Werte boten im Allgemeinen eine gute Auflösung bei ausreichender Intensität. Eine weitere Verringerung der Passenergien brachte hingegen nur minimale Auflösungsverbesserungen bei stark sinkender Intensität.

Als Anregungsenergie wurden in dieser Arbeit (solange nicht anders angegeben) 6 eV verwendet. Fast alle Messungen wurden in der Spiegelgeometrie durchgeführt. Dabei wurde ein Einfallswinkel beziehungsweise Ausfallswinkel von  $30^\circ$  zur Probe verwendet. Typischerweise wurden die Spektren mit einer Schrittweite von etwa 1 meV aufgenommen, wobei jeder Datenpunkt in Abhängigkeit von der Probenintensität zwischen 5 und 10 Sekunden aufgenommen wurde.

Zur Auswertung der Daten wurde der Untergrund, der durch die elastische Streuung zustande kommt, durch eine Spline-Interpolation bestimmt und abgezogen. Dieses Verfahren liefert einen vergleichbaren Untergrund wie von Angadi *et. al.* beschrieben [102]. Für die gezeigten Fits wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion

$$m \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x-E)^2 + w^2} + (1-m) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x-E)^2\right) \quad (3.3)$$

verwendet. Diese besteht aus einem Gauß- und einem Lorentz-Anteil, wobei der Lorentz Anteil konstant auf 80 Prozent ( $m = 0,8$ ) gehalten wurde, da hiermit die beste Anpassung an die Messdaten erreicht wurde.

### 3.4. Adsorptionsexperimente

In diesem Abschnitt werden die Vorbereitungen der Adsorptionsexperimente sowie deren Durchführung am HREELS sowie am der SoLiAS beschrieben. Hierzu wird zunächst auf die allgemeinen Schritte eingegangen, bevor im Anschluss HREELS und SoLiAS separat beschrieben werden.

Zur Vorbereitung der Adsorptionsversuche wurde das Adsorbat in der Glovebox in einen Glasschenkel eingefüllt und anschließend durch das Anbringen eines Swagelok-Ventils unter Argon-Gas luftdicht verschlossen. Der Glasschenkel inklusive dem Ventil wurde anschließend über ein T-Stück an das Feindosierventil der Adsorptionskammer angeschraubt. Am zweiten Ende des T-Stücks wurde eine Leitung zu einer benachbarten Kammer angeschlossen, über die die Leitungen abgepumpt werden konnten. Nach dem Abpumpen der Leitungen wurde das Swagelok-Ventil geöffnet und das Adsorbat mehrfach mit flüssigem Stickstoff vakuumdestilliert. Damit wurde erreicht, dass in der Flüssigkeit gelöste Gase entweichen und diese nicht die Adsorptionsexperimente verfälschen.

Beim Adsorptionsvorgang wird die Dosis aus dem Produkt des Adsorptionsdruck und der Adsorptionszeit bestimmt. Hierbei wird die Dosis in Langmuir angegeben, wobei  $1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$  entspricht. Bei einem Haftkoeffizienten von 1 entspricht 1 L einer Bedeckung mit einer Monolage an der Oberfläche.

Während der Durchführung der Adsorptionsexperimente wurde die Probe mittels flüssigen Stickstoffs gekühlt. Hierzu wurden am HREELS und Daisy FUN zwei verschiedene



Molekül	Relative Ionisationswahrscheinlichkeit
N <sub>2</sub>	1,0
H <sub>2</sub> O	1,0
CO <sub>2</sub>	1,4
CH <sub>4</sub>	1,6
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,9
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	6,6

Tabelle 3.3.: Relative Ionisationswahrscheinlichkeit bezogen auf Stickstoff (aus [103]).

Kühlsysteme verwendet, die im Weiteren beschrieben werden.

### 3.4.1. HREELS

Zur Durchführung von Adsorptionsexperimenten wurde die Transferkammer des HREELS zu einer Adsorptionskammer erweitert. Hierzu wurden zwei Druckmessdosen zur Detektion der Adsorptionsrate sowie ein Feindosierventil zum Dosieren des Adsorbats installiert. Außerdem wurde eine Kühlung für den Manipulator entwickelt und in Betrieb genommen. Im Folgenden soll dieser Aufbau und die Durchführung der Experimente am HREELS erläutert werden.

Zur Bestimmung der korrekten Dosis ist eine Kalibration notwendig, da keine Druckmessdosen verfügbar sind, die gasartunabhängig den Druck in einem Druckbereich von unter  $10^{-5}$  mbar messen können. Daher wurden zwei Druckmessdosen für eine Kalibration eingesetzt. Zum einen wurde eine kapazitive Druckmessdose verwendet, die gasartunabhängig den Druck bestimmen kann, aber nur in einem Druckbereich von  $10^3$  mbar bis  $10^{-5}$  mbar funktioniert und somit nicht für die Adsorption von wenigen Monologen verwendet werden kann. Zum anderen wurde eine Kaltkathoden-Druckmessdosen eingesetzt, die eine Druckmessung auch für tiefere Drücke ermöglicht, aber eine starke Gasartabhängigkeit zeigt. Da die Kaltkathoden-Druckmessdose auf der Ionisation des Restgases basiert, hängt der angezeigte Druck von der Ionisationswahrscheinlichkeit ab: Bei Gasen mit höherer Ionisationswahrscheinlichkeit wird ein zu hoher Druck angezeigt. Für gängige einfache Moleküle liegen Tabellen mit Korrekturfaktoren vor (siehe Tabelle 3.3), allerdings ist dies für komplexere Moleküle nicht der Fall.

Dies machte eine Kalibrierung erforderlich, um die Ionisationswahrscheinlichkeiten zu bestimmen. Dazu wurde vor dem Durchführen der Experimente in einem Druckbereich, in dem sowohl die kapazitive Druckmessdose als auch die Kaltkathoden-Druckmessdose funktionieren, mehrere Wertepaare gemessen und daraus der Kalibrierfaktor bestimmt. Die Auswertung sowie die daraus resultierenden Faktoren sind in Abbildung 3.10 sowie Tabelle 3.4 gezeigt. Mit Hilfe der hier berechneten Faktoren wurden bei allen Adsorptionsexperimenten die angezeigten Drücke so angepasst, dass gasartunabhängig stets die gleiche Dosis-Schritte adsorbiert wurden.

Für die Durchführung der Adsorptionsexperimente am HREELS wurde ein Kühlsystem geplant und installiert, welches Temperaturen von etwa  $-185^\circ\text{C}$  an der Probe erreicht. Dazu wurde - wie in Abbildung 3.11a gezeigt - eine zwei Meter lange Kupferspirale in

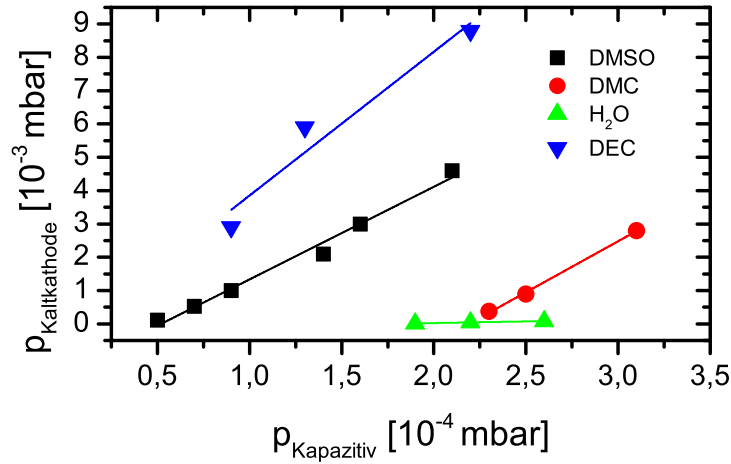


Abbildung 3.10.: Kalibrierung der Kaltkathoden-Druckmessdose: Die Verschiebung des Offsets kommt durch Unterschiede in der Nullpunkteinstellung der kapazitiven Druckmessdose zustande.

Molekül	Kalibrierfaktor
DEC	32
DMSO	30
DMC	30
EC	4
NH <sub>3</sub>	3
H <sub>2</sub> O	1

Tabelle 3.4.: Kalibrierfaktor für die Gasabhängigkeit der Kaltkathoden-Druckmessdose.

einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar gestellt und über einen Teflonschlauch mit dem Manipulator geführt. Um Verluste am Teflonschlauch zu minimieren, wurde dieser zusätzlich isoliert. Anschließend wurde gasförmiger Stickstoff mit einem Druck von knapp 2 bar durch die Spirale geleitet. Dort verflüssigt sich dieser und konnte für die Kühlung der Probe eingesetzt werden.

Zur Messung der Temperatur an der Probe steht ein Thermoelement zur Verfügung. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, aus dem Verhältnis von Energieverlust- und Energiegewinn-Komponente einer HREELS-Messung auf die Temperatur zu schließen:

$$\frac{I_{\text{gew}}}{I_{\text{verl}}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \quad (3.4)$$

Für das in Abbildung 3.11b gezeigte Beispiel ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis eine Temperatur von

$$T = -\frac{\hbar\omega}{k_B \ln\left(\frac{I_{\text{gew}}}{I_{\text{verl}}}\right)} = -169^\circ\text{C}, \quad (3.5)$$

während das Thermoelement eine Temperatur von  $-180^\circ\text{C}$  zeigte. Somit ist die reale Proben temperatur sehr nahe an der gemessenen Temperatur.

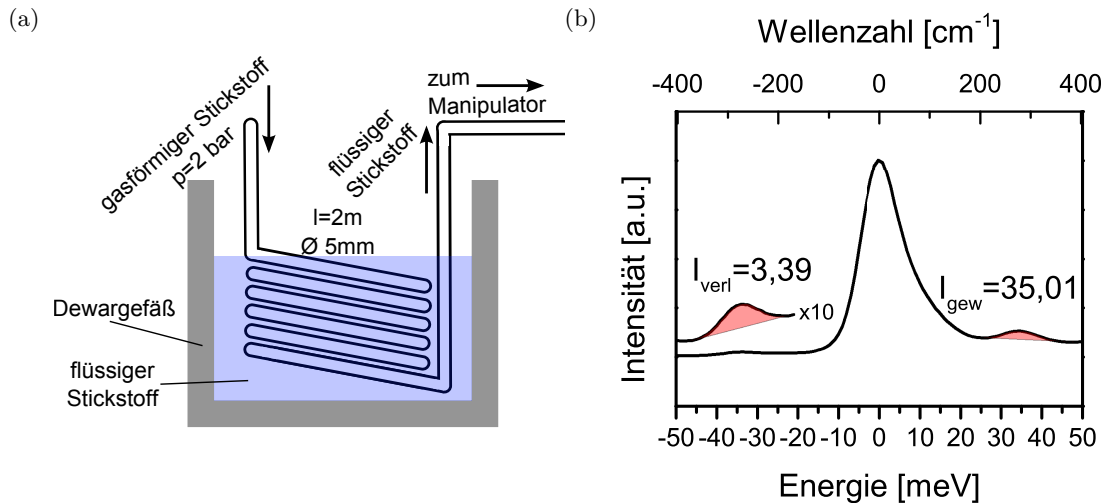


Abbildung 3.11.: (a) Aufbau des Wärmetauschers zur Verflüssigung von gasförmigem Stickstoff. (b) Bestimmung der Proben temperatur.

### 3.4.2. SoLiAS

Für die Messungen an der SoLiAS konnte auf ein bereits bestehendes Kühlsystem zurückgegriffen werden. Hierbei wird flüssiger Stickstoff mit einer Membranpumpe über einen Heliumheber aus einem Dewar gepumpt und zur Kühlung verwendet. Wie bei der vorherigen Methode konnten hiermit auch Endtemperaturen um  $-180^\circ\text{C}$  erreicht werden. Anders als am HREELS stand an der SoLiAS keine Kalibrierungsmöglichkeit für die Druckmessdosen zur Verfügung, sodass für die dort durchgeführten Messungen keine Kalibration vorgenommen werden konnte. Geht man von vergleichbaren Kalibrationsfaktoren am Daisy FUN und an der SoLiAS aus, ist anzunehmen, dass die effektive aufgebrachte Dosis an der SoLiAS geringer ist als die angegebenen Werte.

## 3.5. Weitere Methoden

Neben den bisher beschriebenen Methoden, wurden für diese Arbeit zusätzlich weitere Methoden und Geräte verwendet, welche hier kurz zusammengefasst werden:

- **Rasterelektronenmikroskopie (REM):** Zur Untersuchung der Oberflächenstruktur verschiedener polykristalliner Systeme wurde ein Rasterelektronenmikroskop (Philips XL30 FEG) benutzt.
- **Röntgenbeugung (XRD):** Zur Aufklärung der Kristallstruktur wurden XRD-Spektren mit einem Smartlab-Diffraktometer von Rigaku aufgenommen.
- **Potentiostat:** Zur elektrochemischen Charakterisierung wurde ein Princeton VMP2-Potentiostat verwendet, um Lade-Entlade-Kurven aufzunehmen.
- **Raman-Spektroskopie:** Raman-Spektroskopie wurde als zweite schwingungsspektroskopische Analyse genutzt, um Fremdphasen innerhalb von Schichten zu identifizieren. Hierfür wurde ein Horiba HR800 verwendet.
- **Profilometer:** Zur Messung von Schichtdicken wurde ein Profilometer (Dektak XT) verwendet.



**Teil IV.**

**Ergebnisse und Auswertung**



## 4. Präparation und Untersuchung von Modellsystemen

### 4.1. Lithiiertes Silizium

#### 4.1.1. Präparation der Siliziumschichten

Die Präparation von lithiierten Schichten erfolgte durch das Aufdampfen von Lithium auf Siliziumsubstrate. Diese Substrate bilden an Luft eine native Oxidschicht. Aufgrund der starken Reaktivität von metallischem Lithium mit Sauerstoff ist anzunehmen, dass die Oxidschicht in Kontakt mit Lithium zu Lithiumoxid oder Lithiumperoxid reagieren kann. Durch die Bildung dieser Reaktionsprodukte würde Lithium für die Interkalation nicht zur Verfügung stehen. Daher muss die Oxidschicht des Siliziums zunächst entfernt werden.

Hierfür wurden eine nasschemische Reinigung sowie die Oberflächenbehandlung mittels Argon-Sputtern getestet. Das Ätzen erfolgte dabei in einem zweistufigen Prozess: Zunächst wurde die Silizium-Oberfläche in einem Gemisch aus  $\frac{2}{3}$  Schwefelsäure und  $\frac{1}{3}$  Wasserstoffperoxid für 15 Minuten gereinigt, um Kohlenstoffreste zu entfernen. Anschließend wurde die Probe mit einer Ammoniumfluorid-Lösung behandelt und mit deionisiertem Wasser gespült womit die Oxidschicht entfernt und eine wasserstoffterminierte Oberfläche hergestellt wird. Beim Entfernen mittels Argon-Sputtern wurde die Probe für mindestens 20 Minuten bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar, einem Emissionsstrom von 10 mA sowie einer Beschleunigungsspannung von 2 kV gesputtert. In Abbildung 4.1 und 4.2 sind die XP- und HREEL-Spektren der verschiedenen Präparationsbedingungen gezeigt.

Im Vergleich der XP-Spektren fällt auf, dass bei beiden Methoden kein Kohlenstoff mehr auf der Probe nachweisbar ist. Außerdem ist der Sauerstoffanteil bei diesen Proben signifikant geringer als in der unbehandelten Probe. Unabhängig von der Art der Oberflächenbehandlung verbleiben nur kleinste Mengen von  $\text{SiO}_x$  auf der Probe. Im Siliziumspektrum der unbehandelten Probe erkennt man eine Bande bei 104 eV, welcher der Oxidationsstufe 4+ zuzuordnen ist. In Übereinstimmung mit dem Sauerstoffsignal kann diese Siliziumdioxid zugeordnet werden. Nach der Behandlung ist sie nicht mehr sichtbar.

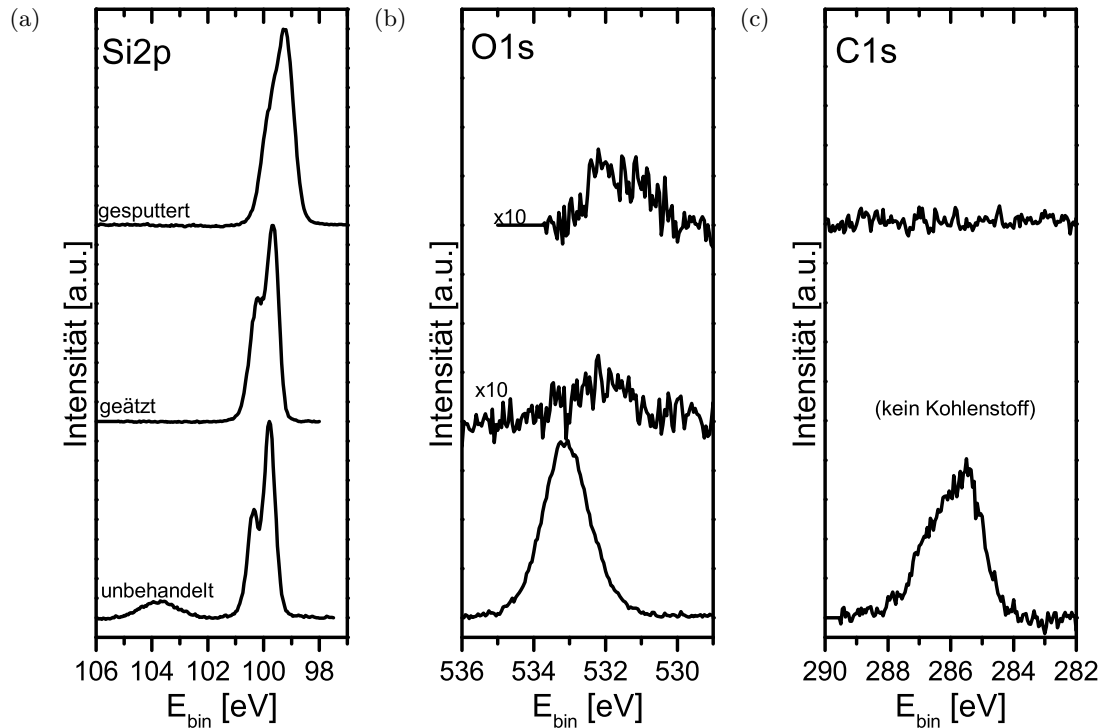


Abbildung 4.1.: XP-Spektren von verschieden behandelten Silizium-Proben.

Das Siliziumsignal ist durch das Spin-Bahn-Duplett in zwei Emissionen aufgespalten. Während diese Aufspaltung bei der unbehandelten Probe sowie bei der geätzten Probe deutlich zu erkennen ist, ist die Aufspaltung bei der gesputterten Probe wesentlich schwerer sichtbar, da es durch das Sputtern zu einer Verbreiterung der spektralen Signatur kommt. Diese Verbreiterung kommt durch die Variation der Bindungslängen im gesputterten Silizium gegenüber dem kristallinen Silizium zustande. Dies lässt sich damit erklären, dass das kristalline Silizium durch den Argonbeschuss seine kristalline Struktur verloren hat und nun amorph ist. Bei der gesputterten Probe können zusätzlich kleinere Mengen an Argon im Übersichtsspektrum der gesputterten Probe detektiert werden, welche darauf hindeuten, dass Argon während des Sputterns in das Silizium implantiert wird.

Aus den HREEL-Spektren ergeben sich qualitativ die gleichen Resultate wie für die XP-Spektren. Auch hier werden nach der Reinigung deutlich schwächere Adsorptionsmoden beobachtet. Aufgrund der wesentlich höheren Oberflächen sensitivität werden jedoch hier Oberflächenatome detektiert, die in den XP-Spektren nicht nachweisbar sind. In Tabelle 4.1 sind die beobachteten Moden sowie deren Zuordnung zusammengefasst.

Die unbehandelte Probe zeigt drei deutlich sichtbare Moden bei 150 meV, 170 meV und 360 meV. Diese Moden können der asymmetrischen Si–O–Si Streckschwingung [104, 106, 107] sowie der  $\text{CH}_3$  Scher- und Streckschwingung zugeordnet werden [108–110].

Bei der geätzten Probe sind wie in der unbehandelten Probe die Schwingungsmoden von  $\text{CH}_3$  nachweisbar, allerdings mit einer deutlich geringeren Intensität. Zusätzlich werden Moden bei 139 meV und 256 meV beobachtet. In der Literatur werden diese Moden ebenfalls bei der Messung von geätzten Silizium-Proben mittels Infrarotspektroskopie oder HREELS beobachtet. Eine Mode im Bereich von 255 meV bis 260 meV wird dabei der Si–H<sub>x</sub> Streck-



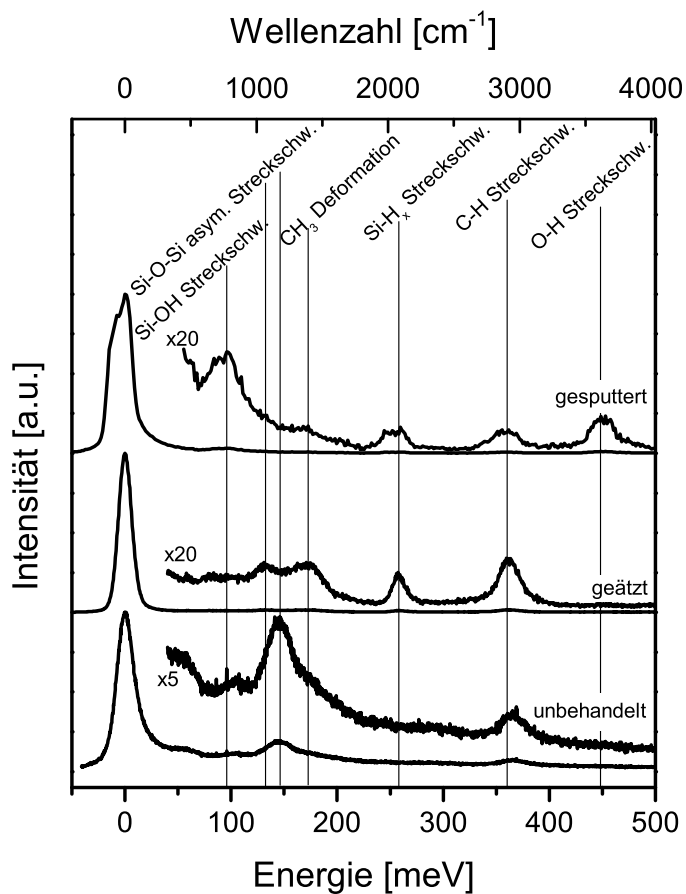


Abbildung 4.2.: HREEL-Spektren von verschieden behandelten Silizium-Proben.

Schwingungsenergie	Zuordnung	
98 meV	Si–OH Streckschwingung	[104, 105]
139 meV	asymmetrische Si–O–Si Streckschwingung	[104, 106, 107]
150 meV	asymmetrische Si–O–Si Streckschwingung	[104, 106, 107]
170 meV	CH <sub>3</sub> Scherschwingung	[108–110]
256 meV	Si–H <sub>x</sub> Streckschwingung	[105, 106]
360 meV	C–H Streckschwingung	
450 meV	O–H Streckschwingung	

Tabelle 4.1.: Zuordnung der Vibrationsmoden im Silizium.

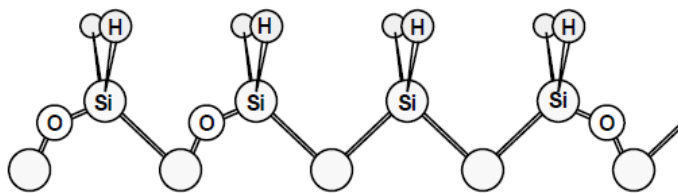


Abbildung 4.3.: Modell der Siliziumoxidation an der Oberfläche (aus [112]).

schwingung zugeordnet [105, 106]. Diese Schwingung ist durch den Ätzzvorgang bedingt, da hierbei nach der Entfernung der Oxidschicht eine wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche zurück bleibt. Die zweite, neu auftretende Mode, liegt energetisch etwa 10 meV unterhalb der asymmetrischen Si–O–Si Streckschwingung der unbehandelten Probe. Trotz dieser energetischen Differenz ist diese Schwingung wahrscheinlich ebenfalls der asymmetrischen Si–O–Si Streckschwingung zuzuordnen. Eine solche Verschiebung wurde bereits von Ikeda *et. al.* und Stuhlmann *et. al.* an wasserstoffterminierten Siliziumproben mit dem HREELS beobachtet.

Stuhlmann stellte eine Verringerung der Si–O–Si-Schwingungsenergie von 145 meV auf 136 meV durch das Ätzen fest [107]. Ikeda *et. al.* begründen die Verschiebung mit der initialen Oxidation des Siliziums: Demnach findet bei der Oxidation der Siliziumatome an der Oberfläche zunächst nur eine Reaktion an einer der Bindungen zwischen erster und zweiter Lage statt (siehe Abbildung 4.3). In einem zweiten Schritt findet (ab  $x=1,0$  in  $\text{SiO}_x$ ) dann die Reaktion mit Sauerstoff an der zweiten Bindung des Oberflächensiliziums statt. Da der zweite Zustand einem geometrisch entspannteren Zustand entspricht, wird eine Erhöhung der Schwingungsenergie mit zunehmendem Sauerstoffanteil beobachtet [111, 112]. Ikeda gibt hierbei eine Schwingungsenergie von 124 meV für eine geringere Sauerstoffkonzentration  $\text{SiO}_{0,1}$  und 136 meV für  $\text{SiO}_x$  mit  $x > 1,0$  an [106].

Da der energetische Abstand zwischen geätzter Probe und voll oxidierte Probe in den hier gemessenen Proben etwa 10 meV entspricht, kann für diese Daten die Oxidationsrate aus der Energieverschiebung abgeschätzt werden. Nach Ikeda ergibt sich bei einer Verschiebung der Bindungsenergien von 10 meV eine Oxidationsrate von etwa  $\text{SiO}_{0,2}$  der obersten Siliziumatomlage [106].

Im Gegensatz zu der unbehandelten und geätzten Probe werden bei der gesputterten Probe keine Si–O–Si Schwingungsmoden detektiert. Stattdessen werden zwei weitere Signale bei 98 meV und 450 meV beobachtet, welche der Si–OH Streckschwingung und der O–H Streckschwingung zugeordnet werden können [104, 105]. Wie bei der geätzten Probe können zudem die Si–H<sub>x</sub> Streckschwingung sowie die C–H Streckschwingung beobachtet werden. Beide Moden sind jedoch schwächer als bei der geätzten Probe, sodass diese Produkte beim Sputtern wesentlich seltener vorkommen.

Im Vergleich der beiden Präparationsmethoden kann keine der beiden Methoden als qualitativ bessere Methode bestimmt werden. Zwar liefert die nasschemische Reinigung eine definierte Oberfläche, allerdings werden hier wegen der Durchführung des Ätzzschrittes an Luft größere Mengen an Kohlenwasserstoffen detektiert als beim Sputtern im Vakuum.

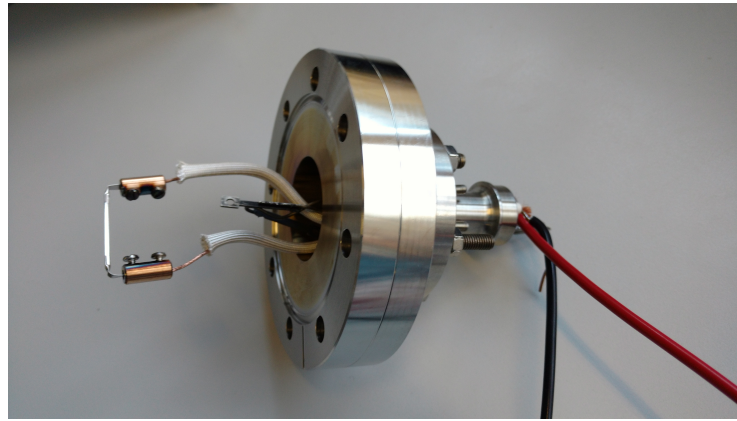


Abbildung 4.4.: Dispenserflansch zum Aufdampfen von Lithium.

Beide Methoden zeigen zudem geringe Mengen an sauerstoffhaltigen Produkten an der Oberfläche. Da amorphes Silizium gegenüber kristallinem Silizium eine höhere Lebensdauer in Lithium-Ionen-Batterien aufweist [113], wird meist direkt amorphes Silizium als Anodenmaterial verwendet [71, 114, 115]. Um die Experimente nahe an den Bedingungen realer Batteriesysteme zu halten, wurde für die weiteren Experimente gesputtertes, amorphes Silizium als Substrat gewählt.

#### 4.1.2. Lithium-Interkalation in Silizium

Derzeit werden in den gängigen Lithium-Ionen-Batterien zumeist Graphitanoden eingesetzt. Diese ermöglichen Kapazitäten von bis zu  $360 \text{ mAh/g}$  bei einem geringen Potential gegenüber  $\text{Li/Li}^+$ . Zusätzlich besitzt dieses Material eine geringe Dichte, was insbesondere für Elektrofahrzeuge relevant ist. Zur weiteren Verbesserung der Anodenmaterialien sind Materialien, die geringere Dichten und höhere Kapazitäten aufweisen, von besonderem Interesse. Ein möglicher Kandidat hierfür ist Silizium, welches eine vergleichbare Dichte und ein ähnliches Potential von  $0,9 \text{ eV}$  im nicht-lithiierten Zustand und  $0,01 \text{ eV}$  im voll-lithiierten Zustand gegenüber  $\text{Li/Li}^+$  aufweist [115], aber wesentlich höhere Kapazitäten ermöglicht, da deutlich mehr Lithium-Atome pro Anodenatom eingelagert werden können.

In diesem Kapitel wird daher die Herstellung von lithiiertem Silizium als mögliches Anodenmaterial diskutiert. Hierzu wird zunächst auf die Präparation von lithiierten Siliziumschichten eingegangen. In Kapitel 6 werden dann die Ergebnisse von Adsorptionsexperimenten mit verschiedenen Lösungsmitteln auf diesem Material gezeigt.

Für das Verdampfen von Lithium wurden Lithium-Dispenser von SAES Getters (siehe Abbildung 4.4) genutzt. Die Dispenser wurden zur Vorbereitung zunächst durch das Anlegen eines Stroms langsam erhitzt. Hierbei werden zunächst Adsorbate verdampft, bevor laut Hersteller bei  $7,3 \pm 0,2 \text{ A}$  eine Schicht aus  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  mit einem Reduktionsmittel reagiert und reines Lithium verdampft [116]. Um eine ausreichende Aufdampfrate zu erhalten, wurde für das Aufdampfen ein Strom von  $8 \text{ A}$  verwendet. Nachdem der Dispenser aufgeheizt war und ein konstanter Kammerdruck beobachtet wurde, konnte der Aufdampfvorgang auf gesputtertes Silizium gestartet werden.

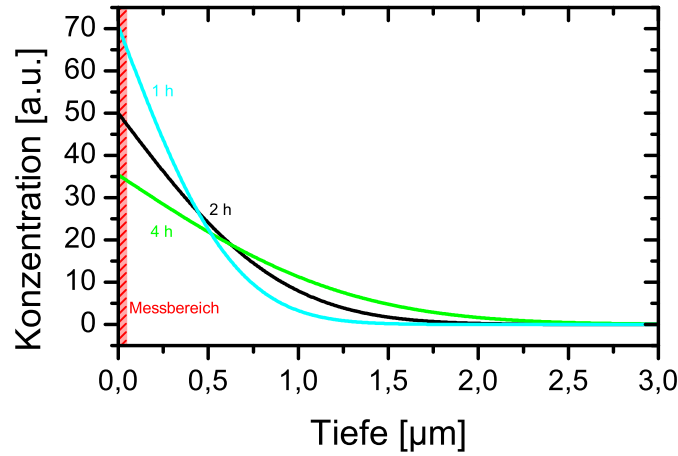


Abbildung 4.5.: Berechneter Verlauf der Lithiumkonzentration in Silizium nach einer, zwei und vier Stunden bei Raumtemperatur.

Um die Effekte der Lithium-Interkalation in das gesputterte Silizium zu untersuchen, wurden zunächst die Diffusionseigenschaften von Lithium in Silizium abgeschätzt. Anschließend wurde ein Grenzflächenexperiment von Lithium auf Silizium mittels XPS und HREELS durchgeführt.

#### Abschätzung der Diffusionseigenschaften

Um die Eigenschaften der Interkalation von Lithium in Silizium abzuschätzen, wurde die Diffusion von Lithium in amorphes Silizium berechnet. Dies liefert Erkenntnisse über die Einlagerung, zum Beispiel ob die geringe Menge verfügbaren Lithiums in einem Lithium-Dispenser für einen sinnvollen Lithiierungsgrad ausreicht oder ob sich das Lithium über die gesamte Dicke des Siliziumwafer ausbreitet und somit nur sehr kleine Lithiumkonzentrationen erreicht werden.

Aus der Diffusionsgleichung [117]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.1)$$

kann hierbei die orts- und zeitabhängige Konzentration bestimmt werden.

$$C(x,t) = \frac{C_1 - C_0}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + C_0 \quad (4.2)$$

Für den hier untersuchten Fall wurde ein amorphes Silizium ohne Lithium gefolgt von einer reinen Lithiumschicht angenommen. Die Diffusionskonstante von lithiumfreiem amorphem Silizium ergibt sich nach Xie *et. al.* zu  $D = 3,5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$  [118]. Dieser Wert ist mehr als doppelt so groß wie der Wert für Lithiumdiffusion in (003) orientiertem Lithiumcobalt-oxid [63].

In Abbildung 4.5 ist der berechnete Verlauf der Lithiumkonzentration nach verschiedenen Zeiten bei Raumtemperatur gezeigt. Für die weitere Diskussion wird die Zeitspanne von zwei Stunden diskutiert, da diese der benötigten Zeit für die Präparation der lithiierten Siliziumprobe sowie der XPS- und UPS-Messungen bei Raumtemperatur entspricht. Spätere

Adsorptionsversuche wurden bei tiefen Temperaturen durchgeführt, wo aufgrund der wesentlich geringeren Temperatur eine deutlich langsamere Diffusion zu erwarten ist [119].

Aus der Abbildung kann man erkennen, dass die Dicke der Siliziumprobe kein limitierender Faktor für die benötigte Lithiummenge ist, da sich nur innerhalb des ersten Mikrometers ein nennenswerter Lithiumanteil einstellt. Somit können nach dieser Abschätzung die kommerziell verfügbaren Siliziumwafer mit einer Dicke von etwa einem Millimeter problemlos für die Lithiierung genutzt werden, da keine vollständig homogene Verteilung des Lithiums erreicht wird.

### Grenzflächenexperiment

Zur experimentellen Überprüfung, ob Lithiuminterkalation stattfindet, wurde ein Grenzflächenexperiment durchgeführt. Hier wurde schrittweise Lithium auf Silizium aufgedampft und XP-Spektren aufgenommen. Eine Übersicht der XP-Spektren ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Dort sind die Messungen der gesputterten Silizium-Probe gezeigt sowie die Messungen nach fünf, zehn und zwanzig Minuten Aufdampfzeit. Zusätzlich ist die Messung einer weiteren Probe gezeigt, die nicht schrittweise bedampft wurde, sondern direkt für 20 Minuten. In dieser Probe ist der Lithium-Anteil deutlich größer als bei der schrittweise bedampften Probe, was vermutlich dadurch bedingt ist, dass die Aufdampfrate nicht konstant ist, sondern bei längeren Depositionszeiten im Laufe der Zeit weiter ansteigt. Dies zeigte sich auch im Kammerdruck, welcher im Laufe des Aufdampfvorgangs noch leicht anstieg.

Vergleicht man die Spektren, so erkennt man eine zunehmende Intensität des Lithiumsignals. Gleichzeitig wird eine weitere Komponente bei niedrigen Bindungsenergien im Silizium-Spektrum beobachtet, die in der Abbildung grün dargestellt ist. Während die ursprüngliche Komponente bei 99,6 eV dem Silizium zugeordnet wird, beschreibt die neue Komponente bei 99,0 eV Silizium, in das Lithium interkaliert ist. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit Daten von Bordes *et. al.*, der Silizium bei 99,1 eV und die lithiierte Siliziumphase bei 98,8 eV beobachtet hat. Ebenfalls stimmt die im Experiment ermittelte Position im Lithiumsignal bei 55,9 eV mit den Daten von Bordes *et. al.* (etwa 55,8 eV) überein [114].

Da metallisches Lithium in der Literatur bei 55,0 eV beobachtet werden kann [120–122], an dieser Position aber in keinem der Lithium-Spektren eine Emission beobachtet wird, lässt sich ausschließen, dass metallisches Lithium an der Oberfläche zurück bleibt. Vielmehr interkalieren alle verfügbaren Lithium-Atome in das Silizium.

Weitere Fremdphasen, wie Lithiumoxid, Lithiumperoxid oder Lithiumhydroxid, können aufgrund ihrer höheren Bindungsenergie im Vergleich zu metallischem Lithium jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Da jedoch die Konzentration von Lithium etwa zehn Mal so groß ist wie die des Sauerstoffs, kann festgehalten werden, dass Lithiumoxid und Lithiumperoxid - wenn überhaupt - nur in sehr geringen Mengen vorkommen. Kohlenstoffhaltige Fremdphasen wie Lithiumcarbonat können ausgeschlossen werden, da in den Spektren kein Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte.

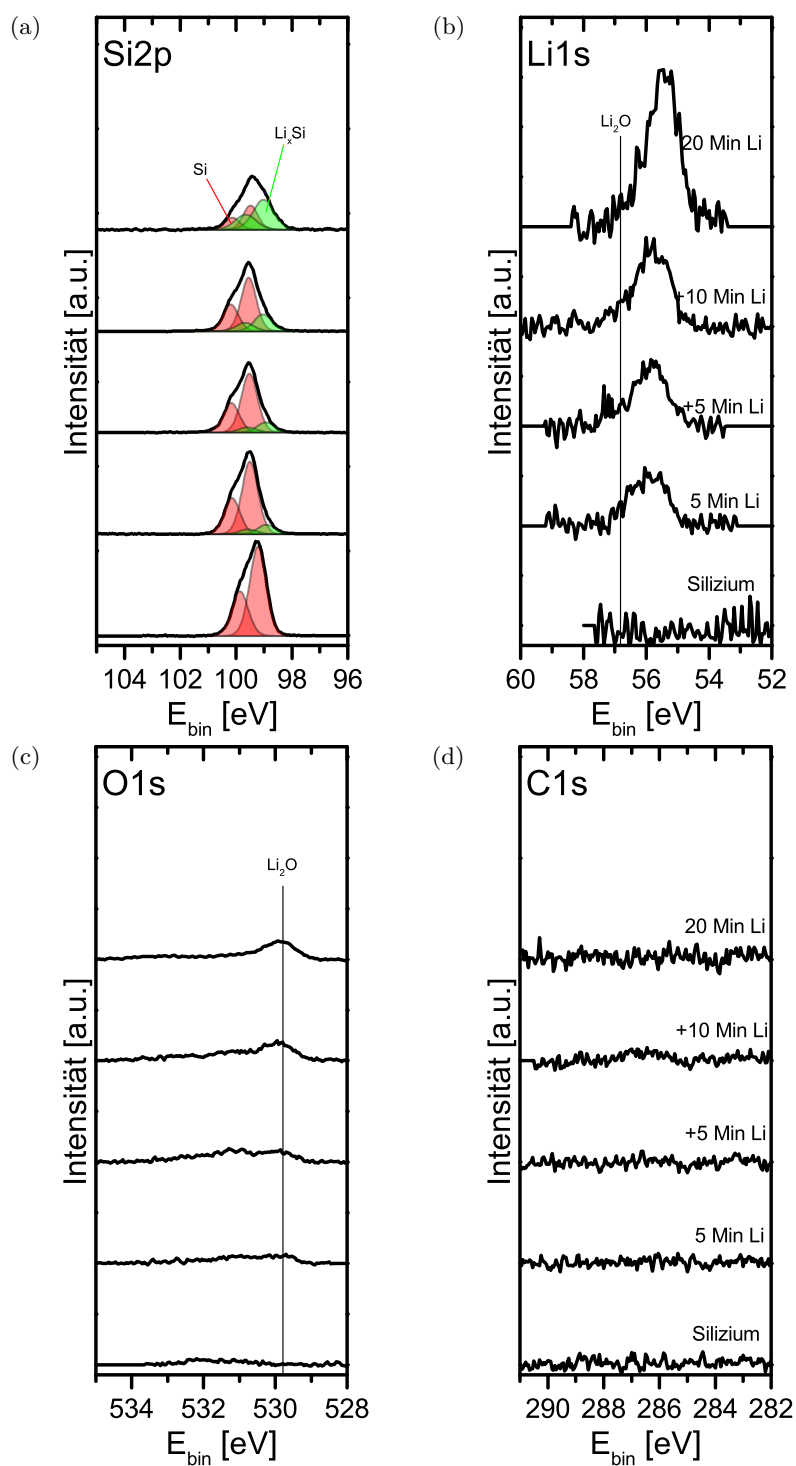


Abbildung 4.6.: XP-Spektren des Grenzflächenexperiments Silizium-Lithium.

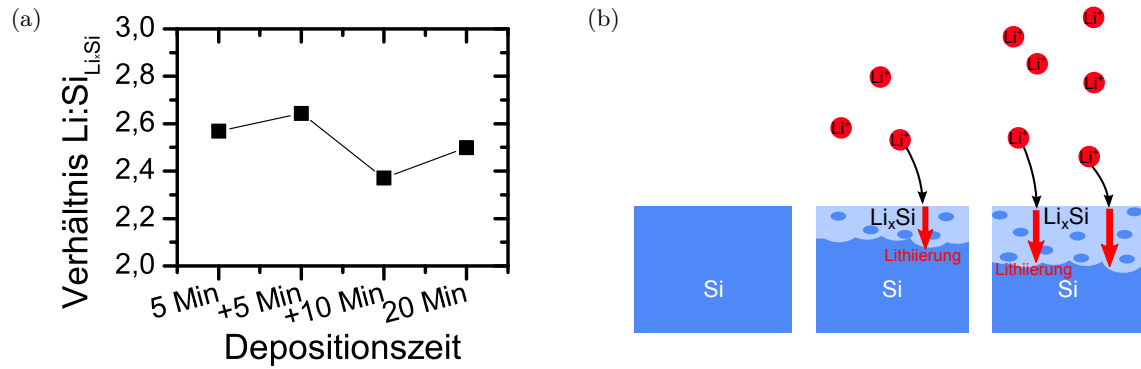


Abbildung 4.7.: (a) Verhältnis von Lithium zu lithiiertem Silizium in den verschiedenen Proben. (b) Darstellung des Interkalationsprozesses.

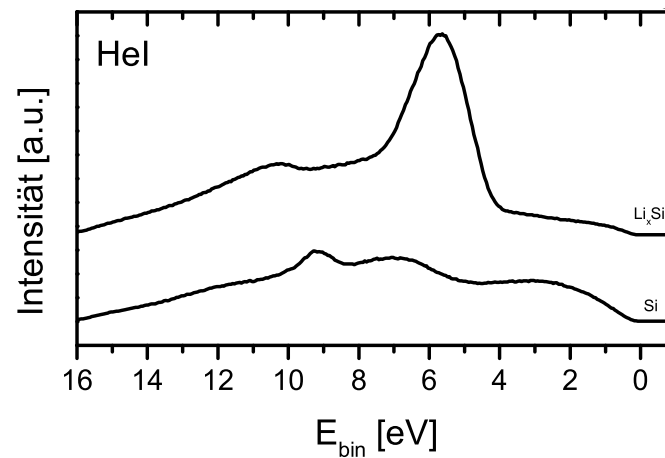


Abbildung 4.8.: Valenzbandspektren des gesputterten Siliziums und nach dem Verdampfen von Lithium für 20 Minuten.

Im Vergleich der verschiedenen Schritte des Experiments fällt auf, dass das Verhältnis zwischen Lithium- und Siliziumkonzentration des lithiierten Siliziums nahezu konstant bleibt. Wie Abbildung 4.7a zu entnehmen ist, schwankt dieses ohne Tendenz zwischen 2,4 und 2,7. Daher ist anzunehmen, dass diese Abweichungen durch Messungenauigkeiten bedingt sind und das Verhältnis unabhängig vom Grad der Lithiierung ist. Da die Emission von Lithium und von lithiiertem Silizium während des Experiments zunehmen und die Intensität des nicht-lithiierten Siliziums zurückgeht, ist davon auszugehen, dass sich an der Siliziumoberfläche eine  $\text{Li}_{2,5}\text{Si}$ -Phase ausbildet, welche sich im Verlaufe des Experiments weiter ausdehnt, wie es in Abbildung 4.7b skizziert ist. Da das nicht-lithiierte Silizium auch bei längeren Depositionszeiten nicht vollständig verschwindet, ist anzunehmen, dass Bereiche von nicht-lithiiertem Silizium nahe der Oberfläche vorhanden bleiben.

In Abbildung 4.8 sind die Valenzbandspektren von Silizium und lithiiertem Silizium mit einer Depositionszeit von 20 Minuten gezeigt. Beide Spektren unterscheiden sich sehr stark, was auf die Lithiierung zurückzuführen ist. Das Spektrum des gesputterten Siliziums entspricht mit vier Banden bei 3,0 eV, 7,2 eV, 9,1 eV und 12,0 eV der Struktur von leicht oxidiertem Silizium [123, 124]. Nach der Lithiierung kommen zwei deutliche Emissionen bei 5,6 eV und 10,3 eV hinzu. Eine Valenzband-Messung von lithiiertem Silizium wurde bis

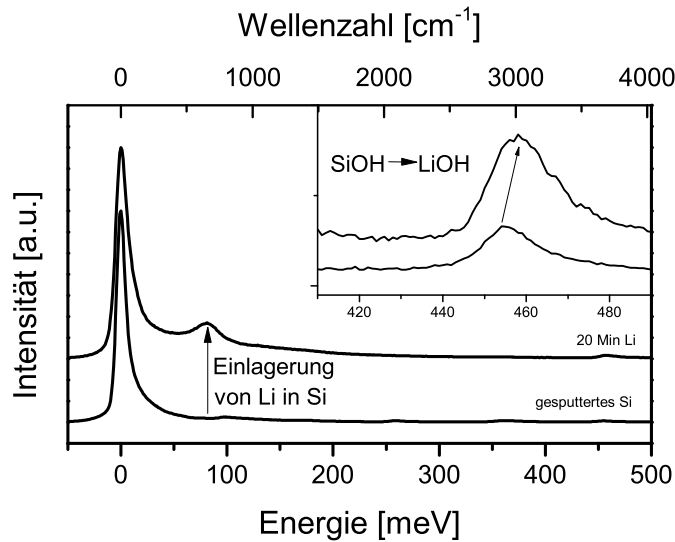


Abbildung 4.9.: HREEL-Spektren vor und nach dem Aufdampfen von Lithium für 20 Minuten.

jetzt noch nicht in der Literatur diskutiert, sodass hier nur Vergleiche zu theoretischen Berechnungen der Zustandsdichte nahe der Fermikante gezogen werden können. Wan *et. al.* berechneten dabei im Bereich von 1,0 eV bis 5,5 eV, bei 5,5 eV sowie bei 9,5 eV Zustände, welche hauptsächlich durch Silizium-Zustände dominiert sind [125]. Diese stimmen von ihrem Abstand mit den gemessenen Zuständen überein, sodass die im UPS gemessenen Emissionen den Silizium-Zuständen von lithiiertem Silizium zugeordnet werden können.

Betrachtet man die Einsatzkante des Valenzbandes der beiden Proben, so werden für beide Messungen Werte sehr nahe der Fermikante beobachtet. Es ist denkbar, dass dies durch Zustände nahe der Fermikante von an der Oberfläche verbleibendem nicht-lithiiertem Silizium verursacht wird. Durch das Verdampfen von Lithium auf Silizium wird außerdem eine starke Veränderung der Austrittsarbeit von 4,5 eV auf 3,2 eV beobachtet.

Da unabhängig von der aufgedampften Lithiummenge keine Lithiumschicht an der Oberfläche nachgewiesen werden kann und der Anteil an Fremdphasen nicht merklich zunimmt, wurde für die weiteren Experimente eine Aufdampfzeit von 20 Minuten verwendet, da dort die lithiierte Siliziumschicht am dicksten ist. Ausgehend von diesem Lithiierungsgrad von  $x = 2,5$  kann nach Kim *et. al.* auf ein Potential von ungefähr 0,17 V gegenüber  $\text{Li/Li}^+$  geschlossen werden [126].

Für die gesputterte, lithiumfreie Siliziumprobe und nach einer Aufdampfzeit von 20 Minuten wurden zusätzlich HREEL-Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 4.9 gezeigt sind. Die Zuordnung der gesputterten Probe entspricht hierbei der Zuordnung aus dem Vergleich der Behandlungsmethoden in Tabelle 4.1. Nach dem Aufdampfen von Lithium können in den Spektren zwei Unterschiede beobachtet werden: Zum einen wird eine intensitätsstarke neue Mode bei 81 meV beobachtet, zum anderen wird eine Verschiebung des O–H Modus von 454 meV zu 458 meV festgestellt.

Die neue Mode wurde hierbei der Si–Li Mode zugeordnet, da nach den vorhergehenden



	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Target	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O
Kammer	Anode	Anode	Elektrolyt
Druck	$8 \cdot 10^{-3}$ mbar	$8 \cdot 10^{-3}$ mbar	$1 \cdot 10^{-2}$ mbar
Fluss Argon	6 sccm	10 sccm	0 sccm
Fluss Sauerstoff	6 sccm	0 sccm	0 sccm
Fluss Stickstoff	0 sccm	0 sccm	0 sccm
Fluss Kohlenstoffdioxid	0 sccm	0 sccm	8 sccm
Temperatur	550 °C	300 °C	300 °C
Abstand	6,3 cm	6,3 cm	6,8 cm
Leistung	50 W	40 W	50 W

Tabelle 4.2.: Sputterbedingungen für die verschiedenen Schichten.

Experimenten den Zuwachs dieser Schwingung am wahrscheinlichsten ist. Balkanski *et. al.* ordneten hingegen eine Schwingung bei 65 meV dieser Mode zu [127]. Der Unterschied zwischen der hier gezeigten Messung und der Literatur kann durch mehrere experimentelle Unterschiede zustanden kommen: So wurde in der Literatur kristallines Silizium anstelle von amorphen Silizium verwendet. Außerdem beobachten Balkanski *et. al.* einen weiteren Bande bei etwa 124 meV, den sie einem LiO<sup>+</sup> Komplex zuordnen, welcher ebenfalls eine Schwingung bei 65 meV auslösen könnte [127].

Die Verschiebung der O–H Mode beschreibt eine Oberflächenreaktion von SiOH zu LiOH. OH Gruppen, die an Silizium gebunden sind, werden typischerweise im Bereich zwischen 452 meV und 455 meV beobachtet [128–130]. In Lithiumhydroxid werden die OH Moden hingegen bei 456 meV erwartet [131, 132]. Aus der hier beobachteten Verschiebung von 4 meV kann die Bildung von Lithiumhydroxid aus Siliziumhydroxid gefolgert werden. Diese Reaktion ist aufgrund der höheren Reaktivität von Lithium im Vergleich zu Silizium nicht überraschend.

## 4.2. Dünnschichtpräparation

Die Präparation mittels RF-Magnetron-Sputtern ist am Daisy BAT in drei Sputterkammern möglich. Für die Präparation von Schichten wurde zumeist die Anodenkammer verwendet, lediglich die Präparation von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Schichten im Grenzflächenexperiment LiCoO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde in der Elektrolytkammer durchgeführt.

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, konnte durch die Wahl der Gase und deren Partialdrücken sowie Temperatur und Sputterleistung die Abscheidungen optimiert werden. Eine Übersicht der standardmäßig verwendeten Sputterbedingungen für die in dieser Arbeit hergestellten Schichten ist in Tabelle 4.2 gegeben. Soweit nicht anders angegeben, wurden diese Werte für die Herstellung der Schichten verwendet.

## 4.3. Substrate

Die Wahl der geeigneten Substrate ist für die Präparation und Charakterisierung der gesputterten Schichten von entscheidender Bedeutung. Hierbei müssen zahlreiche Voraussetzungen

erfüllt sein, um sowohl fremdphasenfreie Schichten herzustellen und mittels HREELS und XPS vermessen zu können. Diese Bedingungen schränken die Auswahl insbesondere für das Sputtern von  $\text{LiCoO}_2$  erheblich ein.

Zunächst muss ein geeignetes Substrat sowohl bei hohen Temperaturen von bis zu  $550^\circ\text{C}$  (während des Sputtervorgangs) als auch bei gekühlten Bedingungen (etwa  $-180^\circ\text{C}$  während der Messung) stabil sein. So sollte die Ausdehnung des Materials nicht zu groß sein, sodass eine Fixierung des Substrats auf einem Probenträger möglich ist. Zusätzlich muss das Substrat bei hohen Temperaturen stabil sein. Experimente mit zahlreiche Multilagensysteme wie mit Gold, Platin, Kupfer oder Titan beschichtetes Silizium delaminierten beim Erhitzen, wodurch die Proben nur noch teilweise mit dem Metall bedeckt sind. Durch diesen Effekt können mittels XPS und HREELS die Metalle in den Spektren detektiert werden. Dadurch scheiden solche Systeme aus.

Beim Sputtern von lithiumhaltigen Materialien muss zusätzlich darauf geachtet werden, dass keine dauerhafte Lithiumdiffusion in das Substrat stattfindet. Wegen der geringen Größe von Lithium-Ionen findet eine solche Diffusion bei vielen Metallen statt. Nur von wenigen Materialien, wie zum Beispiel Kupfer oder Titanitrid, ist bekannt, dass nur eine sehr schwache Lithiumdiffusion stattfindet [133–136]. Allerdings konnte keine bis  $550^\circ\text{C}$  temperaturstabile Kupferoberfläche gefunden werden, sodass dieses Material ebenfalls ausscheidet. Bei niedrigeren Temperaturen von bis zu  $300^\circ\text{C}$  konnten mit Titanitrid beschichtete Siliziumwafer eingesetzt werden. Diese wurden für die Schichtoptimierung von Lithiumoxid- und Lithiumcarbonat-Schichten eingesetzt. Für  $\text{LiCoO}_2$  können mit TiN beschichtete Siliziumwafer jedoch nicht verwendet werden, da diese bei  $550^\circ\text{C}$  nicht mehr stabil sind.

Für die Messung mit dem HREELS ist für eine gute Intensität eine geringe Rauigkeit der Probe - im Idealfall eine einkristalline Oberfläche - notwendig. Außerdem muss die Leitfähigkeit des Substrats gut genug sein, damit es weder im HREELS noch in der XPS zu Aufladungseffekten kommt. Dies schränkt insbesondere Messungen bei tiefen Temperaturen während der Kühlung mit flüssigem Stickstoff ein und macht es nicht möglich Halbleitersubstrate wie Silizium für Adsorptionsexperimente zu verwenden.

Da diese Einschränkungen einen Großteil der möglichen und verfügbaren Materialien ausschließen, wurden für die Messungen von  $\text{LiCoO}_2$  Schichten zwei verschiedene Substrate eingesetzt: (111)-orientierte, n-dotierte Siliziumwafer sowie Titanfolie. Bei beiden Materialien wurde bei einer 50 nm dicken Lithiumcobaltoxidschicht keine Abweichung der Stöchiometrie gefunden, welche auf Lithiumdiffusion auch bei höheren Schichtdicken hinweisen würden.

Für die Experimente, die bei Raumtemperatur im HREELS stattfinden, wurden n-dotiertes Silizium<sup>1</sup> verwendet. Diese zeigten im Vergleich zur Titanfolie eine doppelt so hohe Intensität im HREELS. Für Adsorptionsexperimente wurde hingegen Titanfolie als Substrat eingesetzt, da Silizium bei den verwendeten Temperaturen nicht mehr ausreichend leitfähig ist und dadurch keine HREELS-Messungen möglich waren.

---

<sup>1</sup>Dotierung: Phosphor,  $0,56 \Omega \cdot \text{cm}$ , Dotierkonzentration:  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$

## 4.4. Untersuchung des Kathodenmaterials $\text{LiCoO}_2$

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Eigenschaften des Kathodenmaterials  $\text{LiCoO}_2$  beschrieben, welches mittels RF-Magnetron-Sputtern hergestellt wurde [47]. Hierzu zählen die Untersuchungen der Oberflächen- und Tiefeneigenschaften mit Photoemissionsspektroskopie (XPS), Raman-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM). Zusätzlich wird ein Batterieaufbau vorgestellt, mit dem die Funktionsfähigkeit von gesputtertem  $\text{LiCoO}_2$  als Kathodenmaterial demonstriert wird. Aus den vorliegenden Daten kann gezeigt werden, dass sich das so hergestellte  $\text{LiCoO}_2$  für weitere Untersuchungen mit HREELS sowie für Adsorptionsexperimente eignet.

### 4.4.1. Photoemissionsspektroskopie

In Abbildung 4.10 ist eine Übersicht von XP-Spektren der gesputterten  $\text{LiCoO}_2$  Schichten gezeigt, welche mit verschiedenen Anregungsenergien gemessen wurde: Hier werden für Lithium, Cobalt, Sauerstoff und dem Valenzband Messungen mit einer Aluminium-Röntgenquelle sowie Messungen am Synchrotron gezeigt, wo die Proben oberflächensensitiv vermessen wurden.

Im  $\text{Co}2p$  Spektrum können zwei Hauptemissionen bei 779,8 eV und 794,7 eV beobachtet werden, welche durch die Spin-Bahn-Aufspaltung zustande kommen. Neben diesen Emissionen gibt es Satelliten, die die Oxidationsstufe bestimmen. Hier kann eine Komponente, die verglichen zur Hauptkomponente um 1,1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist, der Oxidationsstufe 2+ zugeordnet werden, eine Komponente mit Abstand von 6,0 eV der Oxidation 4+ und eine Komponente mit Abstand von 9,5 eV der Oxidationsstufe 3+ [47]. Da die Cobaltspektren nur eine Komponente im Abstand von 9,5 eV zeigen, kommt im Wesentlichen nur die Oxidationsstufe 3+ vor, wie dies für stöchiometrisches  $\text{LiCoO}_2$  erwartet wird.

Im Sauerstoffspektrum gibt es zwei Komponenten bei 529,5 eV und 531,3 eV. Die Komponente bei 531,3 eV ist in den Messungen am Synchrotron deutlich intensitätsstärker. Wegen der höheren Oberflächensensitivität bei diesen Messungen kann diese Komponente Oberflächensauerstoff zugeordnet werden [137, 138]. Diese Komponente wird hauptsächlich auf Atome an der Oberfläche zurückgeführt, die eine unterschiedliche Ladung im Vergleich zu den Atomen im Festkörper besitzen [139].

Im Lithiumspektrum kann in den Messungen eine Hauptkomponente bei 54,2 eV beobachtet werden. Neben dieser Komponente tritt auch hier eine Oberflächenkomponente bei 55,3 eV auf, die jedoch nur in den oberflächensensitiven Messungen am Synchrotron nachweisbar ist. Betrachtet man die Stöchiometrie der gesputterten Schichten, erhält man einen Lithiumgehalt zwischen 20 und 22 Prozent. Somit besitzen die gesputterten Schichten etwas zu wenig Lithium. Die Abweichung ist jedoch so klein, dass in den Cobaltspektren keine andere Oxidationsstufe beobachtet werden können.

Für das Valenzband von  $\text{LiCoO}_2$  wurden UPS-Messungen mit zwei Anregungsenergien (He I: 21,2 eV, He II: 40,8 eV) durchgeführt. Durch die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte bei den verschiedenen Anregungsenergien unterscheiden sich Form und Intensität

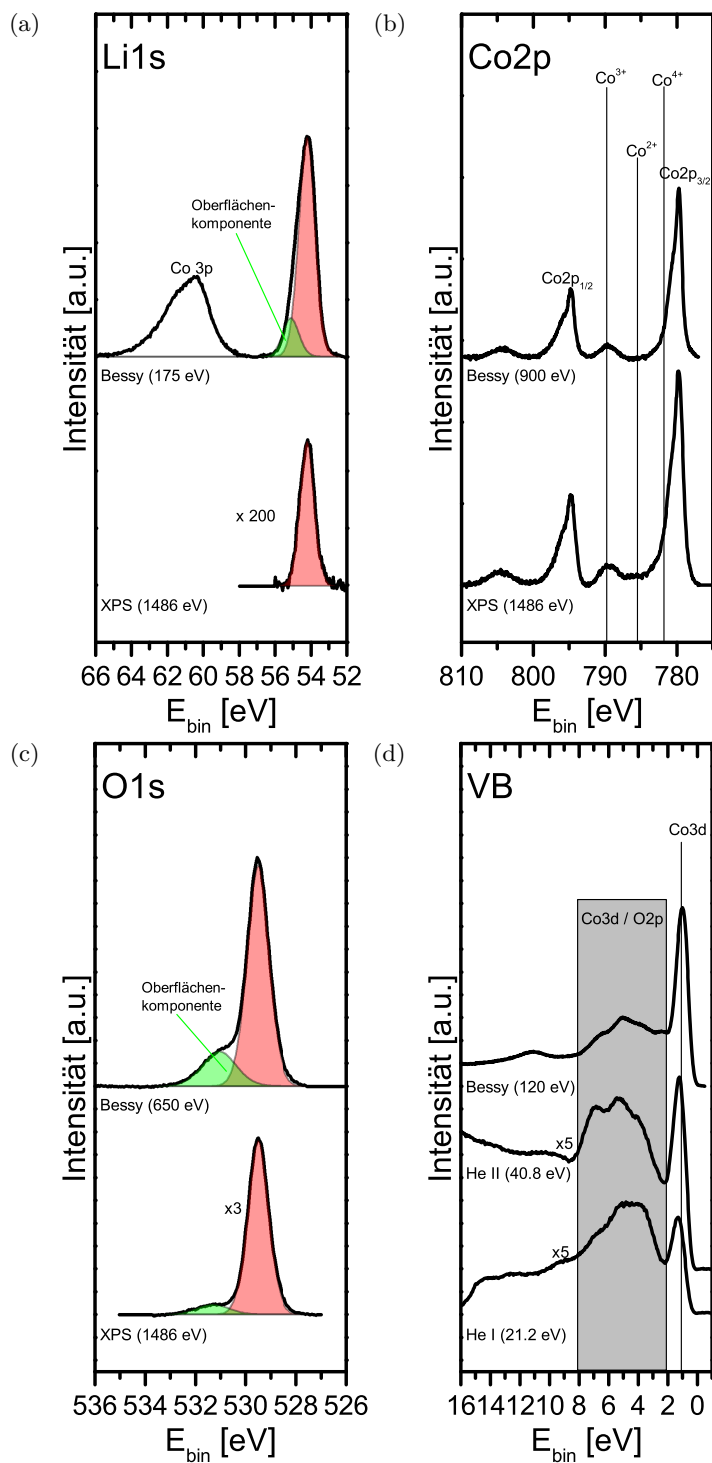


Abbildung 4.10.: XP-Spektren der gesputterten Lithiumcobaltoxidschichten: (unten) Messungen mit einer Aluminium-Röntgenquelle ( $\text{Al } K_{\alpha}$ , 1486 eV), (oben) Messungen am Synchrotron Bessy II (variable Anregungsenergie).

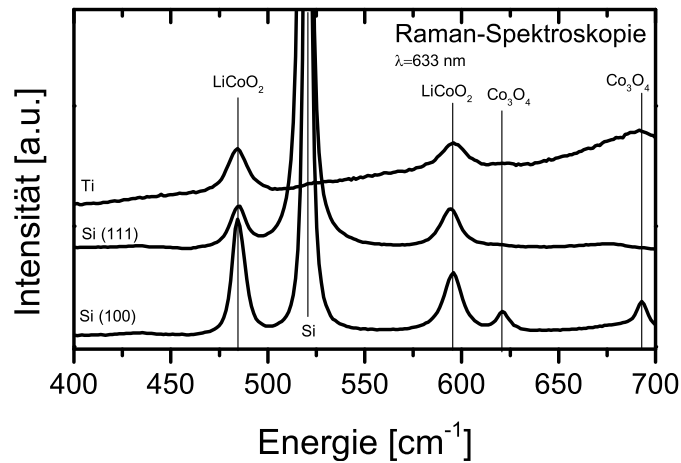


Abbildung 4.11.: Raman-Spektren von Lithiumcobaltoxid auf verschiedenen Substraten.

dieser Spektren. In den Spektren tritt eine Komponente bei 1,1 eV auf, die den  $\text{Co}3d$  Zustand beschreibt. Die weiteren Komponenten im Bereich von 2 eV bis 8 eV werden dem Überlapp von  $\text{Co}3d$ - und  $\text{O}2p$ -Zuständen sowie reinen  $\text{O}2p$ -Zuständen zugeordnet [140].

Die hier hergestellten Proben entsprechen von ihrer Charakteristik XPS-Messungen, wie sie in der Literatur und in früheren Messungen in der Gruppe Jaegermann beobachtet wurden [63, 140–142]. Für die weitere Charakterisierung der Schichten, insbesondere der Volumeneigenschaften, wurde im Weiteren Messungen mit Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie durchgeführt.

#### 4.4.2. Raman-Spektroskopie

Zur Bestimmung der auftretenden Phasen im Volumen wurde Raman-Spektroskopie verwendet. Zur Optimierung der Qualität der Schichten wurden hierfür verschiedene Substrate getestet. Hierzu zählten Silizium in zwei Orientierungen (111) und (100) sowie Titan. Alle Proben wurden mit einem roten Laser als Anregungsquelle vermessen. Eine Übersicht der auftretenden Anregungen ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

Für beide Siliziumsubstrate ist eine intensitätsstarke Bande bei  $520\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, der vom Substrat stammt [143]. Die Position der Banden von Lithiumcobaltoxid hängt von der Phase ab. HT- $\text{LiCoO}_2$  zeigt in der Literatur zwei Banden bei  $486\text{ cm}^{-1}$  und  $595\text{ cm}^{-1}$ , während die Tieftemperaturphase vier Banden bei  $447\text{ cm}^{-1}$ ,  $482\text{ cm}^{-1}$ ,  $587\text{ cm}^{-1}$  und  $605\text{ cm}^{-1}$  zeigt [144]. Im Vergleich mit diesen Werten zeigt sich, dass bei den hier vermessenen Proben unabhängig vom Substrat die für den Lithium-Ionen-Transfer günstige Hochtemperaturphase mit zwei Maxima bei  $484\text{ cm}^{-1}$  und  $595\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.

Bei der Abscheidung auf (100)-orientiertem Silizium werden außerdem zwei weitere Moden bei  $620\text{ cm}^{-1}$  und  $692\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese zeigen die Bildung einer  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Fremdphase [145], welche für die weiteren Messungen nicht erwünscht ist. Daher wurde für alle weiteren Experimente entweder Titanfolie oder (111)-orientiertes Silizium verwendet, da dort keine (oder nur sehr schwache) Beiträge von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  auftreten.

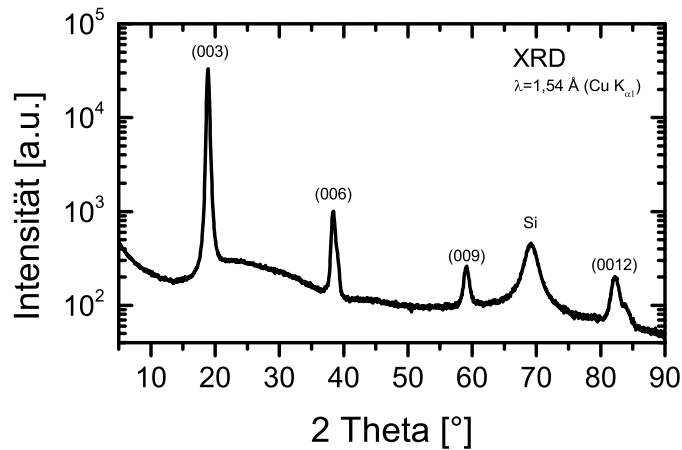


Abbildung 4.12.: XRD-Spektrum von Lithiumcobaltoxid auf Silizium.

#### 4.4.3. Röntgendiffraktometrie

Ein XR-Diffraktogramm von  $\text{LiCoO}_2$  ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Dort sind fünf Reflexe bei  $18,9^\circ$ ,  $38,4^\circ$ ,  $59,2^\circ$ ,  $69,2^\circ$  und  $82,2^\circ$  zu erkennen. Bei der Zuordnung der Reflexe ergibt sich, dass alle Reflexe außer dem bei  $62,9^\circ$   $\text{LiCoO}_2$  zugeordnet werden können. Dieser Reflex kommt durch das Siliziumsubstrat zustande.

Die Reflexe zeigen, dass Lithiumcobaltoxid in der (003)-Orientierung ( $18,9^\circ$ ) vorkommt. Bei den Reflexen bei höheren Winkeln handelt es sich nicht um eine andere Orientierung, sondern lediglich um Reflexe höherer Ordnung, die der (006)-, (009)- und (0012)-Streuung zugewiesen werden können. Aus den vorliegenden Reflexen kann die Gitterkonstante  $c$  von  $\text{LiCoO}_2$  zu  $14,08 \text{ \AA}$  berechnet werden. Dieser Wert stimmt mit Daten der HT-Phase von  $\text{LiCoO}_2$  aus der Literatur überein, wo typischerweise Werte zwischen  $14,02 \text{ \AA}$  und  $14,08 \text{ \AA}$  beobachtet werden [50, 146]. Somit konnte gezeigt werden, dass die gesputterten Schichten eine definierte Orientierung in (003)-Richtung aufweisen.

#### 4.4.4. Rasterelektronenmikroskopie

Zur weiteren Untersuchung wurde die Oberfläche von  $\text{LiCoO}_2$  mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Diese Aufnahmen sind für zwei Vergrößerungen in Abbildung 4.13 gezeigt. Diese Bilder beschreiben die Morphologie der Proben.

Man erkennt auf den Bildern eine polykristalline Struktur des  $\text{LiCoO}_2$ . Die typische Korngröße liegt hierbei zwischen  $50 \text{ nm}$  und  $150 \text{ nm}$ . Die hier auftretenden Strukturen werden homogen über die gesamte Probe beobachtet, sodass gefolgert werden kann, dass auf der gesamten Probe eine polykristalline Struktur mit einer Vorzugsorientierung in (003)-Richtung aufwächst.

#### 4.4.5. Elektrochemische Untersuchung

Um das Kathodenmaterial  $\text{LiCoO}_2$  auf seine Eignung für den Bau von Batterien zu untersuchen, wurde mit einer gesputterten  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht eine Batteriezelle gebaut. Hierzu wurde Lithiumcobaltoxid auf Titanfolie gesputtert und ohne Luftkontakt in die Glovebox

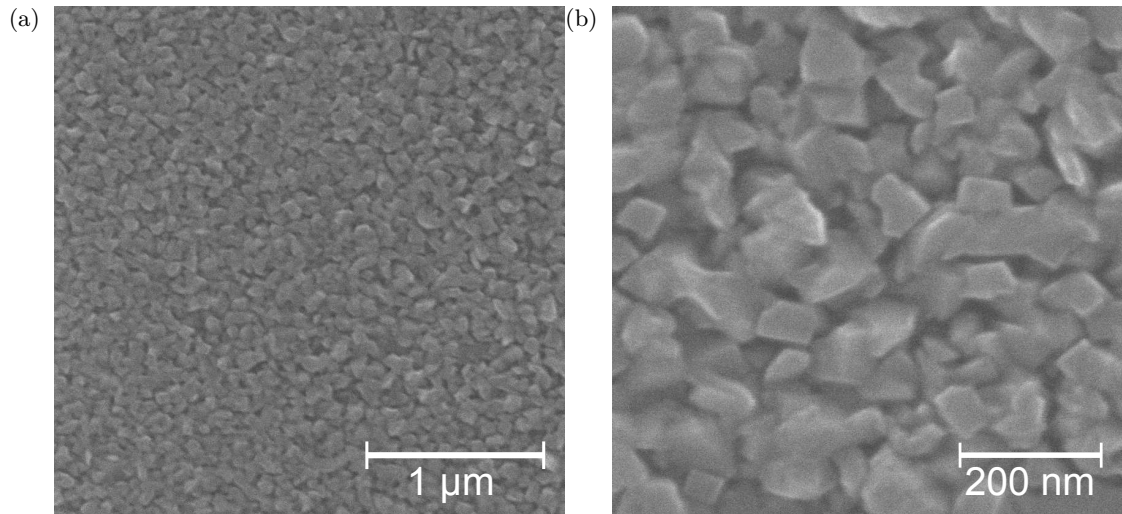


Abbildung 4.13.: Aufnahmen von  $\text{LiCoO}_2$  mit dem Rasterelektronenmikroskop (gemessen mit 20 kV Beschleunigungsspannung).



Abbildung 4.14.: Swagelok-Zelle: Für die Zelle wurde  $\text{LiCoO}_2$  als Kathodenmaterial, Lithium als Anodenmaterial und LP30 als Elektrolyt eingesetzt.

transferiert. Dort wurde eine Swagelok-Zelle gebaut (siehe Abbildung 4.14). Diese bieten durch die Abdichtung die Möglichkeit des Zyklierens ohne Luftkontakt. Als Anodenmaterial für die Zelle wurde Lithiummetall verwendet. Als Elektrolyt wurde das kommerziell verfügbare LP30, eine 1-molare Lösung von  $\text{LiPF}_6$  in 1:1 EC:DMC, eingesetzt.

Nach dem Bau der Zelle wurde diese in Zusammenarbeit mit N. Schulz galvanostatisch bei einem konstanten Lade- und Entladestrom von  $1 \mu\text{A}$  zyklisiert. Die Spannungsgrenzen lagen dabei zwischen 3,0 V und 4,2 V. Das Profil von Spannung und Strom ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Im Spannungsverlauf ist ein Plateau bei 3,9 V zu beobachten, welches typischerweise für HT-Phase von Lithiumcobaltoxid auftritt. Wie bereits in Kapitel 1.1.2 erläutert, kommt dieses Plateau durch einen Phasenübergang im  $\text{LiCoO}_2$  zustande.

In Abbildung 4.16 ist der Verlauf der Lade- und Entladekapazitäten für die verschiedenen Zyklen gezeigt. Insbesondere im ersten Zyklus ist die Ladekapazität deutlich erhöht, was durch die Prozesse, die zur Bildung der SEI während des ersten Ladens führen, erklärt werden kann. Für die weiteren Zyklen wird eine nahezu konstante Ladekapazität von  $1,9 \mu\text{Ah}$  und Entladekapazität von  $1,6 \mu\text{Ah}$  festgestellt. Diese ist deutlich geringer als die maximal mögliche Kapazität, wenn man von einer Energiedichte von  $60 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$  ausgeht [57]:

$$C = 60 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m} \cdot 0,13 \text{ cm}^2 \cdot 0,45 \mu\text{m} = 3,59 \mu\text{Ah} \quad (4.3)$$

Als mögliche Ursache für die geringere Kapazität können eine geringere Dichte von Lithium-

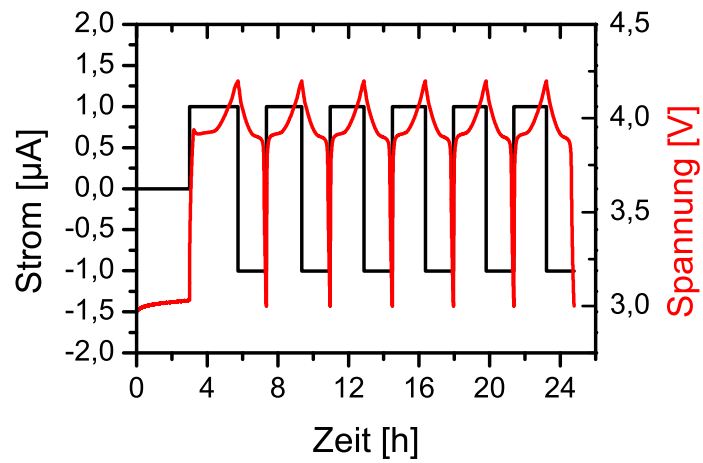


Abbildung 4.15.: Strom- und Spannungsverlauf während des Zyklieren der Batterie.

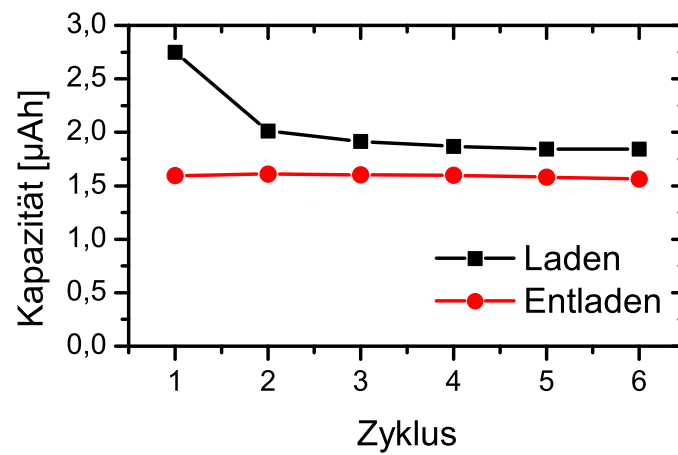


Abbildung 4.16.: Lade- und Entladekapazität in den verschiedenen Zyklen der Batterie.



	Schwingungen	Akustische Moden	Aktive Schwingungen	Methode
$A_{1g}$	1		1	Raman
$A_{2g}$	0		0	-
$E_g$	1		1	Raman
$A_{1u}$	0		0	-
$A_{2u}$	3	z	2	IR, HREELS
$E_u$	3	(x,y)	2	IR

Tabelle 4.3.: Normalschwingungen von LiCoO<sub>2</sub>.

cobaltoxid durch die polykristalline Struktur (siehe Abbildung 4.13) oder Ungenauigkeiten in der Schichtdickenbestimmung in Frage kommen. Trotz der geringen Kapazität konnte anhand der Lade-Entlade-Kurve, welche den Erwartungen an LiCoO<sub>2</sub> entspricht, gezeigt werden, dass die Batterie funktionsfähig ist. Die in dieser Arbeit verwendeten Prozessparameter und Substrate sowie die Methode des RF-Magnetron-Sputtern eignen sich somit für die Herstellung von Batteriematerialien.

Zusammenfassend kann das LiCoO<sub>2</sub> als polykristallines Material in der Hochtemperatur-Phase mit einer Orientierung in (003)-Richtung beschrieben werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass auf Si(111) oder Titansubstraten weder an der Oberfläche noch in der Tiefe Fremdphasen wie Cobaltoxid auftreten. Somit bietet dieses Material ideale Voraussetzungen für die Untersuchungen mit HREELS sowie der Batteriegrenzflächen, wie sie in den nächsten Kapiteln durchgeführt werden.

## 4.5. HREELS-Messungen an LiCoO<sub>2</sub>

In diesem Abschnitt werden die HREELS-Daten von reinem Lithiumcobaltoxid diskutiert. Ziel dieses Abschnittes ist es, die Eignung der per RF-Magnetron-Sputtern hergestellten dünnen LiCoO<sub>2</sub>-Schichten für HREELS-Untersuchen festzustellen. Außerdem werden verschiedene Parameter wie die Anregungsenergie und der Messwinkel variiert, um die Funktionsweise und die Eigenschaften des HREELS zu untersuchen. Zudem wurde die Schichtdicke der Proben variiert um Informationen zur Eindringtiefe zu gewinnen. Abschließend wurden mit dem gleichen experimentellen Aufbau EELS-Messungen durchgeführt, die Informationen über elektronische Übergänge im LiCoO<sub>2</sub> liefern.

### 4.5.1. HREEL-Spektrum von LiCoO<sub>2</sub>

Zunächst wird jedoch genauer auf die Struktur des HREEL-Spektrums eingegangen. Wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt, handelt es sich bei den gesputterten Proben um die Hochtemperaturphase von Lithiumcobaltoxid. Diese gehört zur Raumgruppe R-3m, wobei die Wykoff-Positionen 3a, 3b und 6c von Lithium, Cobalt und Sauerstoff besetzt sind. Als Ergebnis der Ausreduzierung der reduzierbaren Darstellungen ergeben sich als irreduzible Darstellung folgende Schwingungsmoden [147, 148]:

$$A_{1g} + E_g + 3A_{2u} + 3E_u \quad (4.4)$$

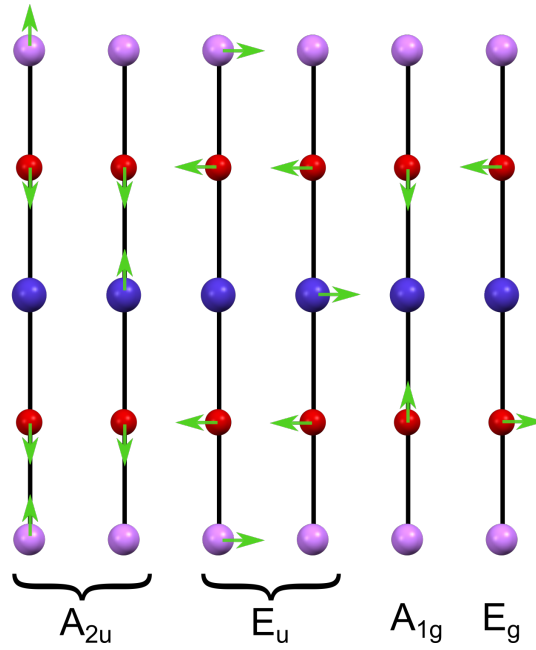


Abbildung 4.17.: Schwingungsmoden von Lithiumcobaltoxid.

Berücksichtigt man die reinen Translationsfreiheitsgrade, die nicht zu den Schwingungsmoden beitragen, so ergeben sich gemäß Tabelle 4.3 sechs Vibrationsmoden, von denen zwei einfach entartet sind:

$$A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + 2E_u \quad (4.5)$$

Diese Schwingungen sind in einer vereinfachten Form in Abbildung 4.17 gezeichnet. Die beiden  $A_{2u}$  Schwingungen entsprechen dabei der asymmetrischen Streckschwingung der  $\text{MO}_6$  Oktaeder, wobei M entweder Lithium oder Cobalt ist. Da bei diesen Moden eine Änderung des Dipolmoments auftritt, können die beiden  $A_{2u}$  Moden im IR-Spektrum (bei 32 meV und 75 meV [149]) beobachtet werden. Im Falle der beiden  $E_u$  Moden kommt es ebenfalls zu der Änderung des Dipolmoments und diese Schwingungen sind daher ebenfalls IR-aktiv (52 meV und 69 meV [149]): Hier handelt es sich jedoch nicht um eine Streckschwingung, sondern um eine Deformationsschwingung, bei der sich der Winkel O–M–O ändert. Dies führt dazu, dass im Falle der (003)-Orientierung von  $\text{LiCoO}_2$  das Dipolmoment im Gegensatz zu den  $A_{2u}$  Schwingungen parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Dadurch sollten nur die  $A_{2u}$  Moden, nicht aber die  $E_{2u}$  Schwingungen in HREELS-Messungen detektierbar sein.

Die beiden weiteren Moden,  $E_g$  und  $A_{1g}$  sind ramanaktiv und können den beiden Schwingungen, die im Raman-Spektrum in Abbildung 4.11 bei  $486 \text{ cm}^{-1}$  und  $595 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurden, zugeordnet werden.

Ein HREEL-Spektrum der reinen Lithiumcobaltoxid-Probe ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Die Halbwertsbreite der Bande der elastisch gestreuten Elektronen beträgt in diesem Fall 16 meV, was ein typischer Wert ist, der für oxidische Oberflächen mit dem HREELS erreicht werden kann [150–152]. Man erkennt in den einzelnen Banden eine deutliche Asymmetrie,

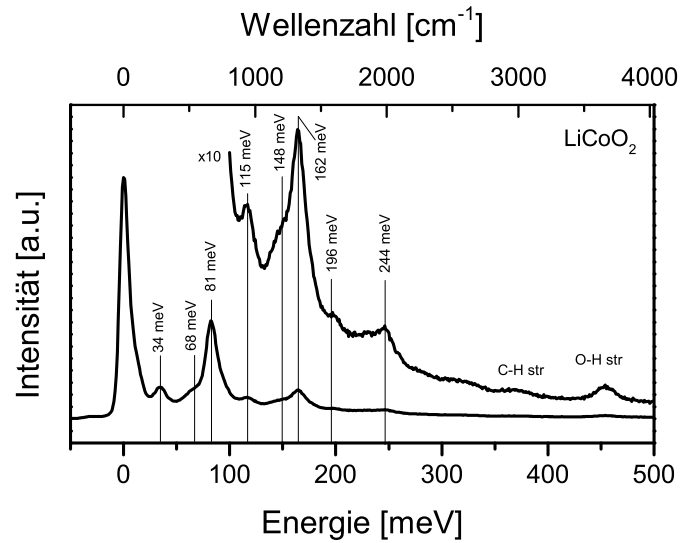


Abbildung 4.18.: HREEL-Spektrum von Lithiumcobaltoxid.

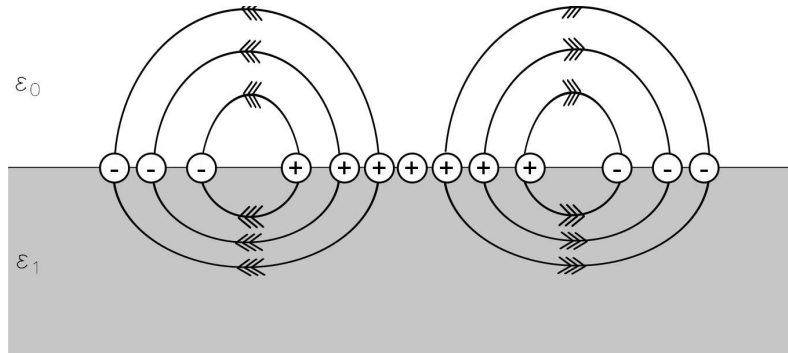


Abbildung 4.19.: Darstellung der FK-Phononen an ionischen Oberflächen.

welche auf einen hohen Lorentz-Anteil beim Fit hinweist. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, ist diese Charakteristik für HREELS-Messungen typisch [102].

Besonders auffällig an diesem Spektrum ist die sehr hohe Intensität der Banden im Vergleich zu den bisher gezeigten Messungen. Dieses Verhalten wird bei allen polaren Oberflächen wie zum Beispiel GaAs oder oxidischen Oberflächen beobachtet [153] und kann durch intensitätsstarke Oberflächenphononen, den sogenannten Fuchs-Kliwer-Phononen (FK-Phononen) [150, 154], erklärt werden.

Bei FK-Phononen handelt es sich im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Schwingungen um Oberflächenphononen, das heißt Schwingungen an der Oberfläche der Probe. Diese treten nur bei ionischen Proben auf, wobei Kationen und Anionen in entgegengesetzte Richtungen schwingen [155], wie in Abbildung 4.19 zu sehen ist. Diese Schwingungen führen zu einem hohen Dipolmoment und somit zu einer sehr intensitätsstarken Schwingungsmoden. Durch die hohe Intensität der FK-Phononen können üblicherweise auch Mehrfachstreuungsprozesse beobachtet werden.

Die Schwingungsenergien von FK-Phononen unterscheiden sich dabei von den Schwingungs-

moden, die beispielsweise im Infrarotspektrometer gemessen werden können. Allerdings kann ein Bezug der Schwingungsenergien der FK-Phononen zu den vorher beschriebenen Schwingungsenergien hergestellt werden: Hierbei muss die dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\omega_0^2(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (4.6)$$

die Bedingung

$$\epsilon(\omega) = -1 \quad (4.7)$$

erfüllen [154]. Daraus ergibt sich für die Schwingungsenergie der FK-Phononen ein funktioneller Zusammenhang, der von der statischen Dielektrizitätskonstante sowie ihrem hochfrequenten Grenzwert abhängt [150]:

$$\omega_{FK} = \omega_{TO} \left( \frac{\epsilon_0 + 1}{\epsilon_{\infty} + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

Eine detaillierte Herleitung dieser Funktion ist in Anhang D zu finden.

Die Banden von  $\text{LiCoO}_2$  in Abbildung 4.18 werden bei 34 meV (FK1), 68 meV, 81 meV (FK2), 115 meV, 148 meV, 162 meV, 196 meV und 244 meV beobachtet. Hierbei handelt es sich nur um zwei Grundschrwingungen bei 34 meV und 81 meV, alle weiteren Moden können als Linearkombination dieser Schwingungen beschrieben werden und repräsentieren Effekte durch Mehrfachstreuung. So kann die beispielsweise die Bande bei 64 meV als Doppelanregung von FK1 und die Bande bei 115 meV als Summe aus FK1 und FK2 beschrieben werden.

Zur Zuordnung der FK-Phononen zu den jeweiligen Schwingungsmoden können die Moden mit den Schwingungsenergien aus der Infrarotspektroskopie verglichen werden [149]. Gemäß Gleichung 4.8 sollte sich dort eine Abweichung durch den Faktor  $\left( \frac{\epsilon_0 + 1}{\epsilon_{\infty} + 1} \right)^{\frac{1}{2}}$  ergeben.

Dieser Parameter kann mit Hilfe von Berechnungen aus der Literatur abgeschätzt werden. So haben Hart *et. al.* für zwei Sätze von zwischenatomaren Potentialen die Dielektrizitätskonstante ermittelt [156]: Hierbei ergaben sich  $\epsilon_0 = 5,18$  und  $\epsilon_{\infty} = 3,69$  bzw.  $\epsilon_0 = 7,84$  und  $\epsilon_{\infty} = 3,95$ . Daraus ergibt sich

$$\left( \frac{\epsilon_0 + 1}{\epsilon_{\infty} + 1} \right)^{\frac{1}{2}} = 1,15 - 1,34 \quad (4.9)$$

Mit den vorliegenden Literaturdaten aus Theorie (für die Dielektrizitätskonstanten) und Experiment (Schwingungen von  $\text{LiCoO}_2$ ) ist zu erwarten, dass die FK-Mode, die der asymmetrischen  $\text{LiO}_6$  Streckschwingung zuzuordnen ist, bei etwa 37-43 meV auftritt. Die asymmetrische Streckschwingung von  $\text{CoO}_6$  wird zwischen 87 meV und 102 meV erwartet. Die in den HREEL-Spektren beobachteten Moden liegen mit 34 meV und 81 meV zwar jeweils leicht unterhalb der berechneten Energien, eine eindeutige Zuordnung zu den beiden Moden ist aber dennoch möglich.

Neben den FK-Phononen können im Spektrum von Lithiumcobaltoxid zwei weitere Moden beobachtet werden. Bei 270 meV kann eine intensitätsschwache Bande nachgewiesen werden,

	Transveral optische Phononen	Fuchs-Kliwer-Phononen	$\frac{\omega_{FK}}{\omega_{TO}}$
$\text{LiO}_6$	32 meV [157]	34 meV	1,054
$\text{CoO}_6$	76 meV [157]	81 meV	1,062

Tabelle 4.4.: Vergleich der Schwingungsenergien der Fuchs-Kliwer-Phononen mit Infrarot-Messungen aus der Literatur.

welche der C–H Streckschwingung zugeordnet werden kann. Diese Bande kann nur in den HREEL-Spektren durch die hohe Oberflächensensitivität beobachtet werden. In den XP-Spektren der entsprechenden Probe kann wegen der geringeren Tiefenempfindlichkeit kein Kohlenstoff detektiert werden. Außerdem wird bei 455 meV die O–H Streckschwingung beobachtet. Diese ist stärker ausgeprägt wie die C–H Mode und stammt wahrscheinlich von Hydroxidgruppen, die sich nach dem Sputterprozess an der Probenoberfläche ausbilden.

Aus den HREEL- und SXP-Spektren können Rückschlüsse über die Oberflächenstruktur des Lithiumcobaltoxids gezogen werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass Lithium-Sauerstoff-Bindungen getrennt werden, um die Oberfläche abzuschließen. Berechnungen zeigen, dass durch die Trennung an dieser Stelle die Oberflächenenergie minimiert wird [158]. Bei (003)-orientiertem Lithiumcobaltoxid führt eine solche Trennung zu einer polaren Oberfläche. Um dies auszugleichen, werden in der Literatur die Relaxation von Sauerstoff an der Oberfläche [159] oder die Terminierung der Oberfläche mit 0,5 Lithiumatomen pro Sauerstoffatom diskutiert [158, 160].

In den SXPS-Messungen (Abbildung 4.10) konnten sowohl im Sauerstoffsignal als auch im Lithiumsignal eine Oberflächenkomponente beobachtet werden. Hierbei ist die Oberflächenkomponente von Lithium pro Formeleinheit von  $\text{LiCoO}_2$  größer als die des Sauerstoffs. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass diese Unterschiede durch den größeren Abstand zwischen der Oberflächenlage und der zweiten Lage von Lithium zustande kommt, welcher deutlich größer ist als der von Sauerstoff [137].

Die Präsenz von Oberflächenlithium zeigt, dass bei den in dieser Arbeit verwendeten  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten Lithium auf der Oberfläche befindet. Ebenso wurde Oberflächensauerstoff beobachtet, welcher durch Hydroxidgruppen an der Oberfläche [161] oder durch weniger negativ geladenen Sauerstoff an der Oberfläche [159] erklärt werden kann. Berücksichtigt man die HREEL-Spektren, die deutlich die O–H Schwingung zeigen, ergibt sich, dass Hydroxidgruppen zum Oberflächensauerstoff beitragen. Weitere Bestandteile der Oberflächenkomponente können weder bestätigt noch ausgeschlossen werden, sind aber denkbar, da die Halbwertsbreite der Oberflächenkomponente im Sauerstoff im Vergleich zur Hauptkomponente verbreitert ist.

Somit wurde in diesem Kapitel die Zuordnung der beobachteten Banden des reinen  $\text{LiCoO}_2$  vorgenommen. Diese können durch Fuchs-Kliwer-Phononen beschrieben werden, die der asymmetrischen  $\text{LiO}_6$  bzw.  $\text{CoO}_6$  Streckschwingung zugeordnet wurden. Durch die hohe Intensität der FK-Moden konnten auch zahlreiche Banden identifiziert werden, die durch Mehrfachstreuung zustande kommen. Zusätzlich konnte die Hydroxidbildung auf der Probenoberfläche beobachtet werden.

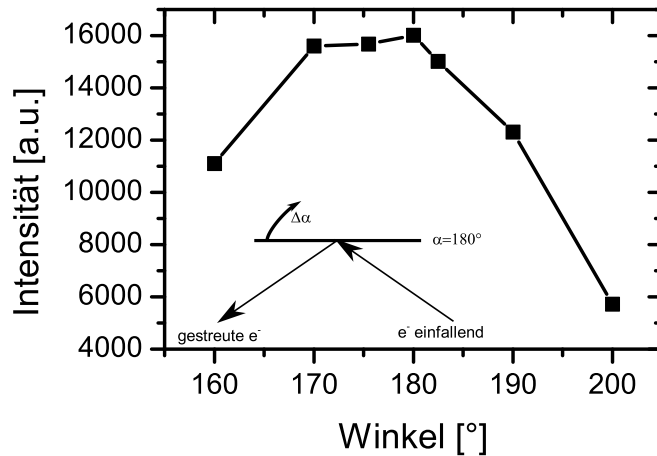


Abbildung 4.20.: Intensität der Bande der elastisch gestreuten Elektronen in Abhängigkeit des Probenwinkels.

#### 4.5.2. Variation des Winkels

Zur weiteren Charakterisierung der Oberfläche und der Analysemethode HREELS wurde der Probenwinkel variiert. Ausgehend von der Spiegelgeometrie ( $\alpha = 180^\circ$ ) wurde der Probenwinkel verändert (vergleiche Skizze in Abbildung 4.20). Durch die Variation des Winkels kommt es zu einem Impulsübertrag der Elektronen auf die Probe, welcher senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist. Dies geht üblicherweise mit der Reduktion der Signalintensität einher, weil nur noch per Stoßstreuung gestreute Elektronen detektiert werden können. In Abbildung 4.20 ist die Intensität der Bande der elastisch gestreuten Elektronen in Abhängigkeit des Probenwinkels gezeigt. Man erkennt dort, dass es - wie erwartet - zu einem Rückgang der Intensität kommt, wenn der Probenwinkel aus der Spiegelgeometrie bewegt wird.

Ausgehend von dem Impulsübertrag auf die Probe, wurde in der Literatur ein Rückgang der Intensität der FK-Phononen von GaAs(110), InP(110) und anderen III-V-Halbleitern beobachtet [162–164]. Zusätzlich wurden dort weitere Moden beobachtet, deren Position und Intensität in Abhängigkeit des Winkels (und der Anregungsenergie) veränderten. Hieraus konnte die Dispersionsrelation der Oberflächenphononen bestimmt werden [162–164].

Daher wurden die Banden für die unter verschiedenen Winkeln gemessenen LiCoO<sub>2</sub> Probe verglichen. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Dort wurden zur besseren Vergleichbarkeit alle Spektren auf die elastische Streuung normiert. Man erkennt, dass anders wie in den Veröffentlichungen von Nienhaus *et. al.* kein Intensitätsrückgang der FK-Phononen auftritt. Außerdem können hier keine neuen Banden, die Oberflächenphononen zugeordnet werden, beobachtet werden. Vielmehr ist (außer dem Intensitätsrückgang) keine Veränderung der Spektren in Abhängigkeit des Winkels sichtbar.

Eine wahrscheinliche Ursache für dieses Verhalten ist, dass die gesputterten Proben keine einkristallinen Proben sind, welche normalerweise für HREELS-Messungen eingesetzt werden. Hierdurch ist es wahrscheinlich, dass es durch die polykristalline Struktur einzelne Körner gibt, die verkippt sind und somit keine atomar flache Oberfläche bilden. Diese Körner können Dipolstreuung außerhalb der Spiegelgeometrie ermöglichen.

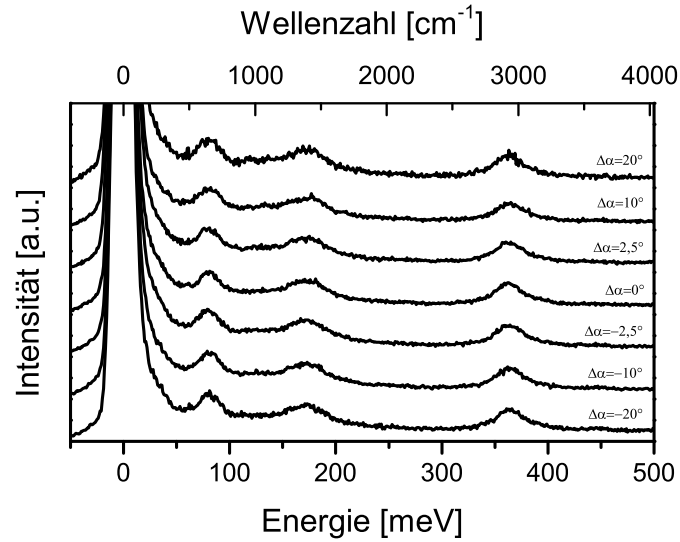


Abbildung 4.21.: HREEL-Spektrum von  $\text{LiCoO}_2$  unter Variation des Probenwinkels (gemessen mit einer Anregungsenergie von 4 eV).

Oberflächenphononen, die durch den Impulsübertrag angeregt werden und die Bestimmung der Dispersionsrelation an der Oberfläche ermöglichen werden, können so nicht detektiert werden, da es zu einer Überlagerung der für alle Winkel vorhandenen FK-Phononen mit möglicherweise vorhandenen, aber wesentlich intensitätsschwächeren Oberflächenphononen kommt. Somit ist eine Bestimmung der Dispersionsrelation mit polykristallinen  $\text{LiCoO}_2$ -Proben nicht möglich.

#### 4.5.3. Variation der Anregungsenergie

Um die Intensität der FK-Phononen zu reduzieren und somit möglicherweise intensitätsschwächere Banden sichtbar zu machen, kann die Anregungsenergie der Elektronen erhöht werden. Hierzu wurde im folgenden Experiment die Anregungsenergie schrittweise von 2 eV auf 42 eV erhöht. In Abbildung 4.22 sind exemplarisch einige HREEL-Spektren mit verschiedenen Anregungsenergien gezeigt. Zur besseren Darstellung wurden hierbei alle Spektren auf die elastische Streuung normiert. Man erkennt dabei einen Rückgang der Intensität der Fuchs-Kliwer-Phononen bei höheren Anregungsenergien, sodass insbesondere die durch Mehrfachanregung entstandenen Moden eine wesentlich schwächere Intensität besitzen und kaum noch zu erkennen sind. Dies bietet den Vorteil, dass eventuelle Überlagerungen von FK-Phononen mit anderen Oberflächenmoden durch das Erhöhen der Anregungsenergie unterdrückt werden können.

Allerdings führt ein Erhöhen der Anregungsenergien auch zu einem deutlichen Intensitätsrückgang, wie in Abbildung 4.23 zu sehen ist. Dort gibt es ein Maximum der Intensität bei einer Anregungsenergie von 6 eV. Mit steigender Anregungsenergie geht die Messintensität sehr schnell stark zurück, sodass bereits bei einer Anregungsenergie von 18 eV ein Intensitätsrückgang der elastischen Streuung um neunzig Prozent beobachtet wird.

Zur weiteren Analyse der Intensitätsverhältnisse wurde die Intensität der beiden auftretenden FK-Phononen, der Doppel- und Dreifach-Prozess der dem  $\text{CoO}_6$  zugeordneten FK-

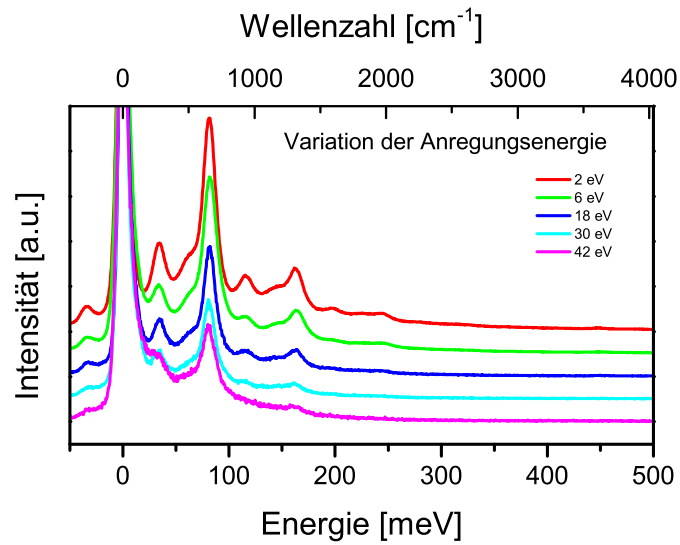


Abbildung 4.22.: HREEL-Spektren von  $\text{LiCoO}_2$  auf Silizium mit unterschiedlichen Anregungsenergien  $E_0$ .

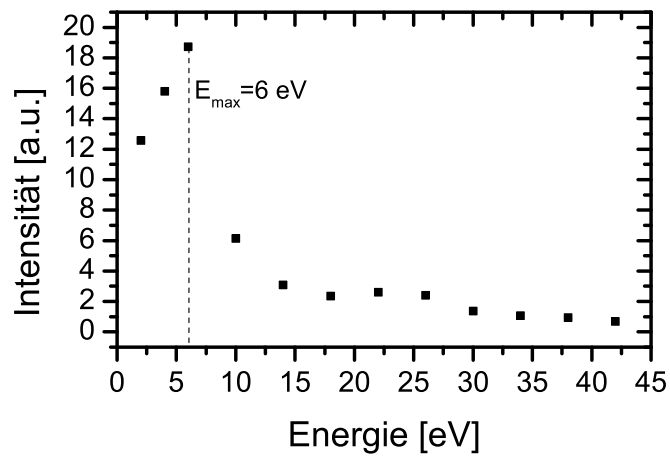


Abbildung 4.23.: Intensität der Bande der elastisch gestreuten Elektronen bei verschiedenen Anregungsenergien  $E_0$ .



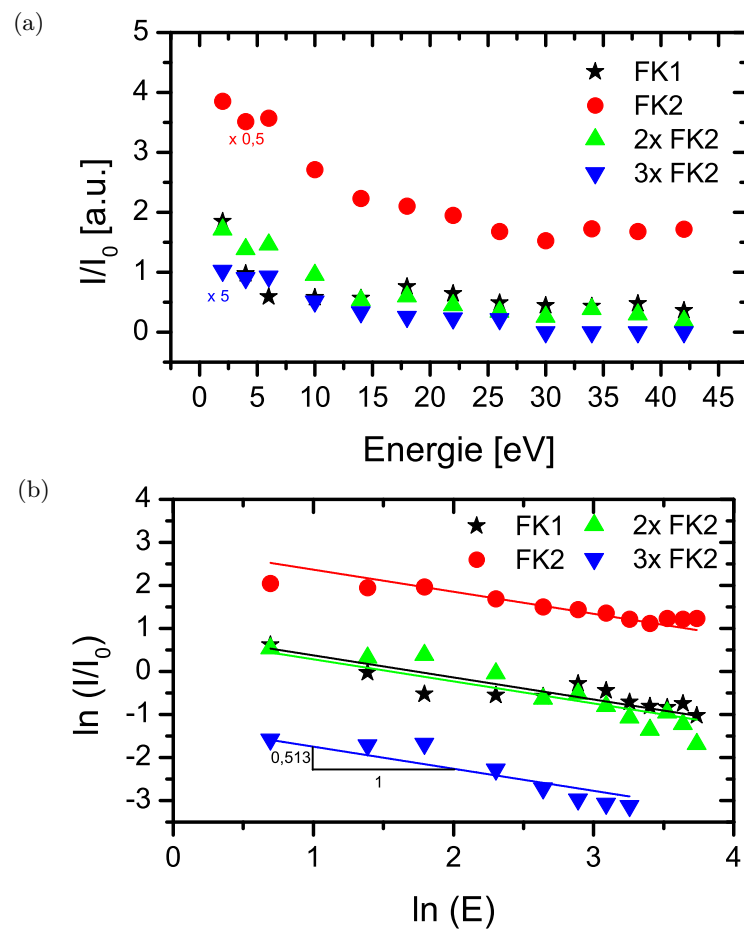


Abbildung 4.24.: Intensität der FK-Moden in Abhängigkeit der Anregungsenergie  $E_0$ .

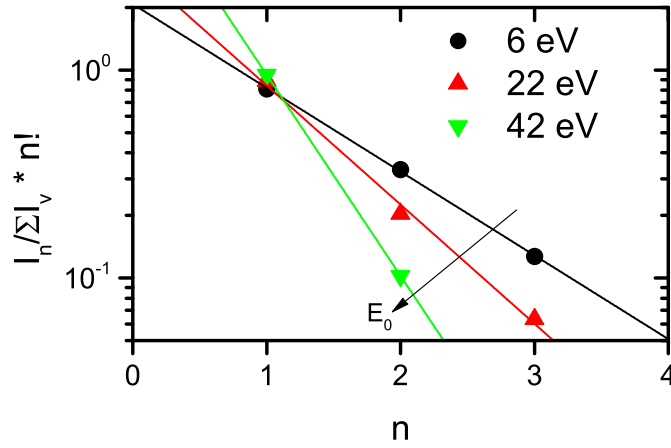


Abbildung 4.25.: Wahrscheinlichkeit einer  $n$ -Phononen-Anregung in Abhängigkeit der Anregungsenergie  $E_0$ .

Mode gefittet und in Abbildung 4.24a aufgetragen. Dort tritt für alle Moden der Rückgang der Intensitäten mit steigender Energie auf.

Aus der dielektrischen Theorie wird von einem Zusammenhang zwischen der Intensität  $I$  und der Anregungsenergie  $E_0$  ausgegangen <sup>2</sup> [87, 165]:

$$\frac{I}{I_0} \propto \frac{1}{k \cos \theta} \propto \frac{1}{E^{\frac{1}{2}}} \quad (4.14)$$

Um dies zu prüfen, wurde in Abbildung 4.24b  $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$  gegen  $\ln(E)$  aufgetragen. Nach Gleichung 4.14 sollte sich eine Gerade mit Steigung  $-0,5$  ergeben:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{1}{2} \ln(E) + c \quad (4.15)$$

Ein Fit der gemessenen Flächenpunkte mit identischer Steigung  $m$  für alle vier ausgewerteten Schwingungen ergibt eine Steigung von  $m = -0,513$ . Somit kann hier der sich aus der Theorie ergebende Wert von  $-0,5$  bestätigt werden.

Die Wahrscheinlichkeit einer  $n$ -Photonen-Anregung kann in erster Näherung als harmo-

<sup>2</sup>Die Streuwahrscheinlichkeit für eine Oberflächenschwingung ergibt sich aus der Integration der Streuwahrscheinlichkeit

$$\frac{d^2 S}{d\Omega d\hbar\omega} = \frac{2m^2 e^2 v_{\perp}^4}{\pi \hbar^5 \cos \Theta_I} \left(\frac{k_S}{k_I}\right) \frac{|R_I|^2 P(Q_{\parallel}, \omega)}{\left[v_{\perp}^2 Q_{\parallel}^2 + (\omega - v_{\parallel} Q_{\parallel})^2\right]^2} \quad (4.10)$$

über alle Winkel und Energien mit

$$P(Q_{\parallel}, \omega) = \frac{2\hbar Q_{\parallel}}{\pi} [1 + n(\omega)] \operatorname{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(Q_{\parallel}, \omega) + 1} \right) \quad (4.11)$$

und

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (4.12)$$

zu

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\pi}{a_0 k_I \cos \Theta_I} \left( \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 + \epsilon_{\infty}} \right) \frac{1}{1 + \epsilon_{\infty}} \quad (4.13)$$

Die vollständige Herleitung sowie eine Erläuterung sämtlicher Parameter ist in Ibach und Mills zu finden [87].

nischer Oszillator mit einer von der Amplitude unabhängigen äußeren Kraft beschrieben werden. Daraus ergibt sich als Übergangswahrscheinlichkeit eine Poissonverteilung <sup>3</sup> [150, 166]:

$$\frac{I_n}{\sum_v I_v} n! = (G^2)^n e^{-G^2} \quad (4.19)$$

Dabei ist  $G$  von der äußeren Kraft abhängig. Nach Gleichung 4.19 wird bei einer logarithmischen Auftragung von  $\frac{I_n}{\sum_v I_v} n!$  gegen  $n$  eine Gerade mit Steigung  $2 \cdot \ln(G)$  erwartet. Wie man Abbildung 4.25 entnehmen kann, stimmt das erwartete Verhalten mit den Messdaten überein. Wie von Ibach *et. al.* beobachtet ist die Steigung abhängig von der Anregungsenergie [150]. Hierbei nimmt die Steigung mit steigender Anregungsenergie betragsmäßig zu, was bedeutet, dass Mehrfachstreuungsprozesse mit höherer Anregungsenergie intensitätsschwächer werden.

Da die Gesamtintensität bei LiCoO<sub>2</sub> bereits durch nicht einkristalline und raue Art der Proben verringert ist, müsste die Messzeit für gut aufgelöste Messungen bei höheren Anregungsenergie jedoch von typischerweise 90 Minuten auf viele Stunden ausgedehnt werden. Da dies aufgrund der Durchführung mehrerer Adsorptionsschritte in Form eines Grenzflächenexperiments nicht möglich ist, wurde für die Experimente weiterhin die Anregungsenergie von 6 eV verwendet, auch wenn dadurch die spektrale Identifikation in bestimmten Bereichen erschwert oder unmöglich gemacht wird.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt die Abhängigkeit des HREEL-Spektrums von LiCoO<sub>2</sub> von der Anregungsenergie untersucht. Mit steigender Anregungsenergie wurde der Rückgang der Intensitäten der FK-Phononen beobachtet, allerdings auch ein starker Intensitätsrückgang der elastischen Streuung. Daher wurde für die folgenden Messungen weiterhin eine Anregungsenergie von 6 eV beibehalten. Außerdem wurden die theoretischen Erwartungen an das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Banden überprüft und verifiziert.

#### 4.5.4. Variation der Schichtdicke

Im Weiteren wurde die Schichtdicke der Lithiumcobaltoxid-Schichten variiert, um Informationen über die Tiefenempfindlichkeit der Fuchs-Kliwer-Phononen zu gewinnen. Hierbei kann in einem einfachen Modell gemäß [167, 168] die Tiefeninformation als  $(Q_{\parallel})^{-1}$  mit  $\hbar\omega \ll E$  genähert werden. Somit ergibt sich für die Messtiefe:

$$d = (Q_{\parallel})^{-1} = \left| k_0 \left( \frac{\hbar\omega}{2E_0} \right) \sin \Theta \right|^{-1} \quad (4.20)$$

<sup>3</sup>Ausgehend von einem zeitabhängigen harmonischen Oszillator mit äußerer Kraft ergibt sich ein Hamilton-Operator:

$$H = -\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 - xK(t) \quad (4.16)$$

Unter Zeitentwicklung der Eigenwerte  $|u_n(t)\rangle$  ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit [150, 166]

$$w_n(t) = |\langle u_n(t) | u_n(0) \rangle|^2 = \frac{1}{n!} |G|^2 e^{-|G|^2} \quad (4.17)$$

mit

$$G = \frac{i}{(2m\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}} \int_0^\infty e^{i\omega t} K(t) dt. \quad (4.18)$$

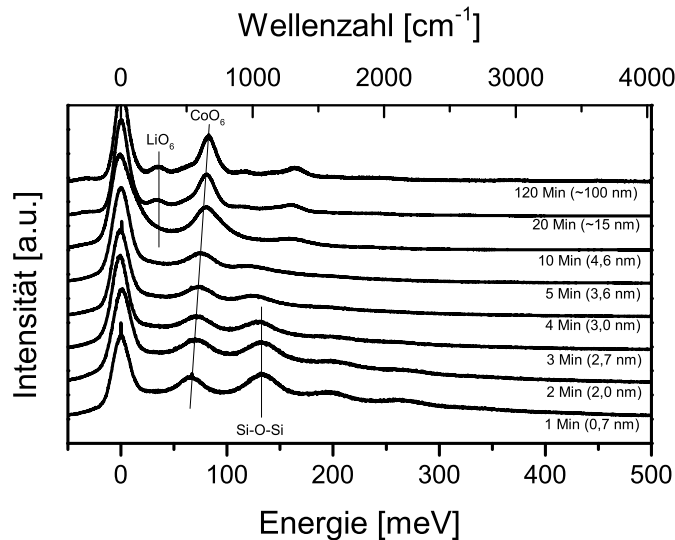


Abbildung 4.26.: HREEL-Spektren von  $\text{LiCoO}_2$  auf Silizium mit variabler Schichtdicke.

Die Eindringtiefe ist abhängig von Messparametern, wie der Anregungsenergie oder dem Messwinkel, aber auch von der Schwingungsenergie der Mode. Daher kommt es zu unterschiedlichen Tiefeninformationen der  $\text{LiO}_6$  und  $\text{CoO}_6$  Schwingungen. Mit den in dieser Arbeit typischerweise verwendeten Parametern ergibt sich für die  $\text{LiO}_6$  Mode eine Tiefeninformation von 26,6 nm, für die  $\text{CoO}_6$  Mode eine Tiefeninformation von 11,1 nm.

Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurden dünne  $\text{LiCoO}_2$  Proben verschiedener Dicken hergestellt und die XP- sowie HREEL-Spektren verglichen. Diese Spektren sind in Abbildung 4.26 und 4.27 zu sehen. In den HREEL-Spektren können deutliche Unterschiede beobachtet werden. Hier fällt zunächst eine Bande im Bereich zwischen 125 meV und 133 meV auf, welcher der Si–O–Si Streckschwingung (und somit dem Substrat) zugeordnet werden kann. Somit ist bis zu einer Sputterzeit von fünf Minuten, was knapp 4 nm entspricht, keine ausreichende Schichtdicke gegeben, um das Substrat in ausreichender Dicke zu überdecken.

Betrachtet man die Fuchs-Kliwer-Phononen im Verlauf des Experiments, so treten zwei Veränderungen auf. Zum einen kann die asymmetrische  $\text{LiO}_6$  Streckschwingung erst ab einer Sputterzeit von 20 Minuten beobachtet werden, zum anderen kann eine deutliche Verschiebung der  $\text{CoO}_6$  Schwingung beobachtet werden.

Um die Ursachen für das späte Auftreten der  $\text{LiO}_6$  Mode zu identifizieren, können die XP-Spektren in Abbildung 4.27 betrachtet werden. Dort können bei den dünneren Schichtdicken deutliche Abweichung in der Form und Intensität beobachtet werden. So tritt in den ersten fünf Schritten ein signifikant geringerer Lithiumanteil auf. Dies äußert sich auch im Cobaltspektrum, wo keine reine  $\text{Co}^{3+}$  Umgebung, sondern auch ein beachtlicher Anteil an  $\text{Co}^{2+}$  gefunden wird, was auf die Bildung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hindeutet. Zusätzlich kann während der ersten Schritte ein Substratsignal beobachtet werden, zum Beispiel in Form der  $\text{SiO}_2$  Bande im O1s-Spektrum, welches dem oxidierten Substrat zuzuordnen ist. Im Vergleich der XP-Spektren mit den HREEL-Spektren fällt auf, dass in der XPS bereits bei einer Sputterzeit von zehn Minuten ein stöchiometrisch korrektes  $\text{LiCoO}_2$  beobachtet wird,

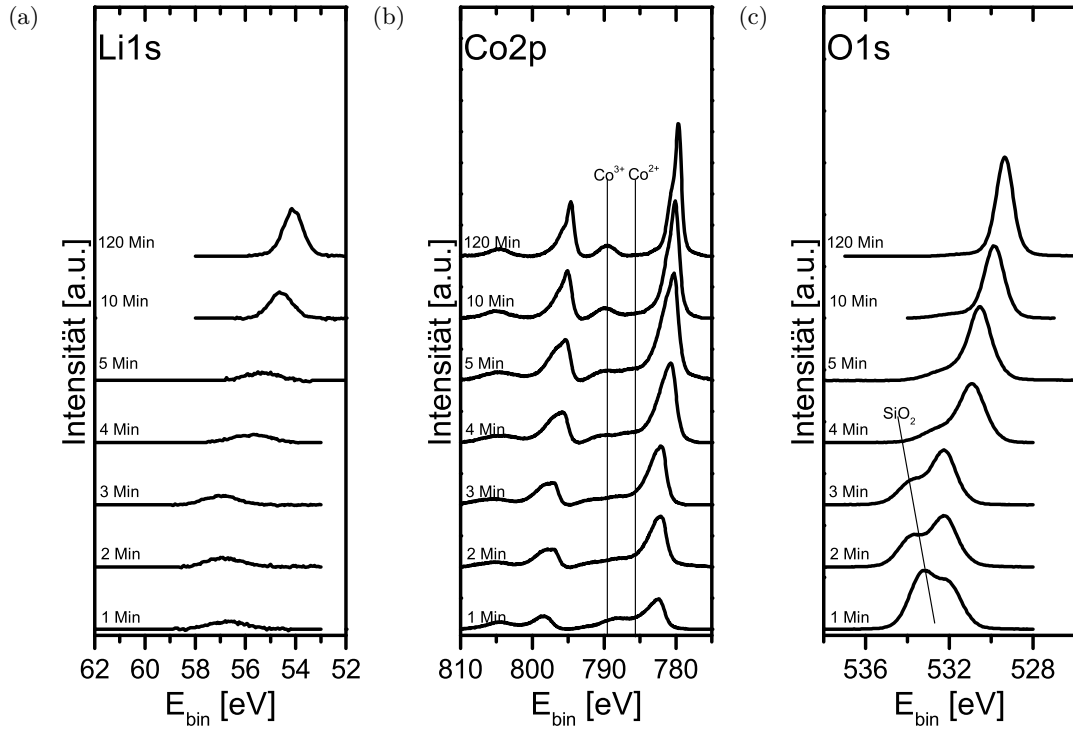


Abbildung 4.27.: XP-Spektren von  $\text{LiCoO}_2$  auf Silizium mit variabler Schichtdicke.

während für dieselbe Probe im HREELS noch kein Signal der asymmetrischen  $\text{LiO}_6$  Schwingung detektiert werden kann. Die Mode der asymmetrischen  $\text{CoO}_6$  Schwingung wird dagegen bei diesem Schritt bereits an derselben Position (81 meV) wie für dicke Schichten beobachtet. Somit kann prinzipiell bestätigt werden, dass die  $\text{CoO}_6$  Schwingung eine größere Oberflächensensitivität wie die  $\text{LiO}_6$  Moden zeigt.

Als Ursache für die Verschiebung der Position der  $\text{CoO}_6$  Schwingung von 65 meV bei dünnen Schichtdicken auf 82 meV für dicke Schichten können neben der veränderten Zusammensetzung der dünnen Schichten auch Effekte die dünne Schichtdicke selbst in Frage kommen. Um diesen Einfluss zu untersuchen, muss für dünne Schichten eine effektive dielektrische Funktion

$$\xi(q_{\parallel}, d) = \epsilon_1 \coth(q_{\parallel} d) - \frac{(\epsilon_1 \sinh^{-1}(q_{\parallel} d))^2}{\epsilon_1 \coth(q_{\parallel} d) + \epsilon_s} \quad (4.21)$$

berücksichtigt werden [169, 170], wo  $d$  die Schichtdicke,  $\vec{q}$  der Wellenvektor der Phononen und  $\epsilon_s$  bzw.  $\epsilon_1$  die dielektrische Funktion des Substrats bzw. der dünnen Schicht sind. Hierbei ergeben sich die dielektrischen Funktionen aus der Summe mehrerer Lorentz-Profile zu [169, 170]

$$\epsilon_s(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_n \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_n^2}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\gamma_n \omega}. \quad (4.22)$$

Die Parameter für Lithiumcobaltoxid wurden dabei wie bei der Bestimmung der Energie der Fuchs-Kliwer-Phononen von Hart *et. al.* übernommen [156], für das Substrat (oxidiertes Silizium) wurden die Parameter von Brendel *et. al.* übernommen [171].

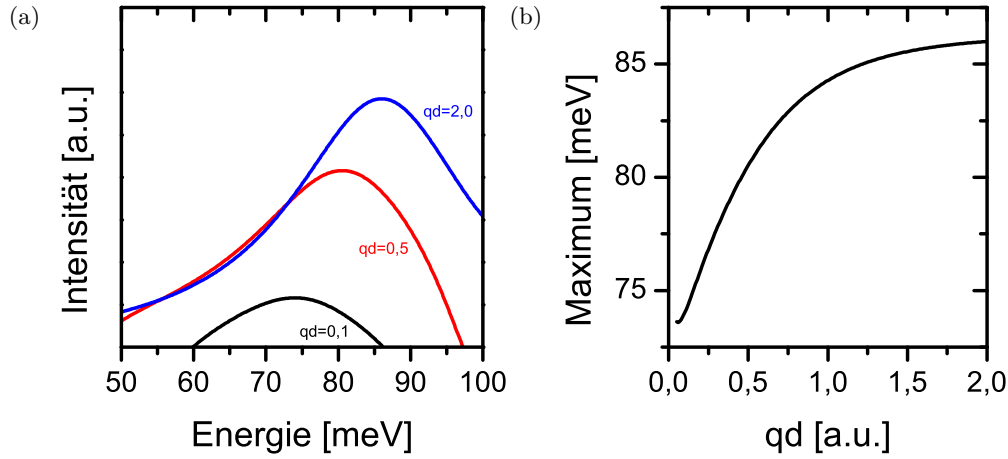


Abbildung 4.28.: (a) Wahrscheinlichkeit des Energieverlusts für verschiedene Werte von  $q_{||}d$ .  
 (b) Verlauf des Maximums der Wahrscheinlichkeit des Energieverlusts in Abhängigkeit von  $q_{||}d$ .

Zur weiteren Bestimmung der Position kann die Wahrscheinlichkeit des Energieverlustes

$$P_{el}(\omega, d) = c \int f(q_{||}, E, \Theta) \operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\xi(q_{||}, \omega, d)} \right] d^2 q_{||} \quad (4.23)$$

genutzt werden [172]. Diese setzt sich aus einer Winkelabhängigkeit  $f(q_{||}, E, \Theta)$  sowie der dielektrischen Funktion  $\xi$  zusammen.

Betrachtet man den Anteil, der die dielektrische Funktion des Schichtsystems beinhaltet,  $\operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\xi(q_{||}, \omega, d)} \right]$  für verschiedene Werte von  $q_{||}d$ , so kann mit Erhöhung der Schichtdicke  $d$  eine Verschiebung des Maximums zu höheren Energien beobachtet werden (siehe Abbildung 4.28a).

Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 4.28b der Verlauf des Maximums mit steigender Schichtdicke gezeigt. Man erkennt hier einen Anstieg von 74 meV auf 85 meV. Im Vergleich mit den gemessenen Daten liefern die hier berechneten Daten systematisch zu hohe Werte, beschreiben ansonsten aber den auftretenden Effekt. Somit ist es möglich, dass der hier beschriebene Effekt des Substrats Ursache für die Verschiebung ist.

Als weitere Ursache für die Verschiebung kommt die Veränderung der Struktur in Frage, da sich diese durch den Verlust von Lithium an der Grenzfläche verändert. Um den Effekt durch das fehlende Lithium ohne den Einfluss der geringen Schichtdicke zu untersuchen, wurde eine Probe mittels Argon-Sputtern bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV für eine Minute gereinigt.

Hier zeigt sich ähnlich wie bei dünnen Schichtdicken ein Rückgang der Lithiumintensität. Ebenfalls kann im Cobaltspektrum in Abbildung 4.29 ein Intensitätsrückgang des  $\text{Co}^{3+}$  Satelliten und ein Anstieg des  $\text{Co}^{2+}$  Satelliten beobachtet werden. Somit ist die gesputterte Probe von ihrer Zusammensetzung und Oxidationsstufen vergleichbar mit dünnen Schichten auf Silizium.

In Abbildung 4.30 ist das HREEL-Spektrum vor und nach dem Sputtern gezeigt. Im

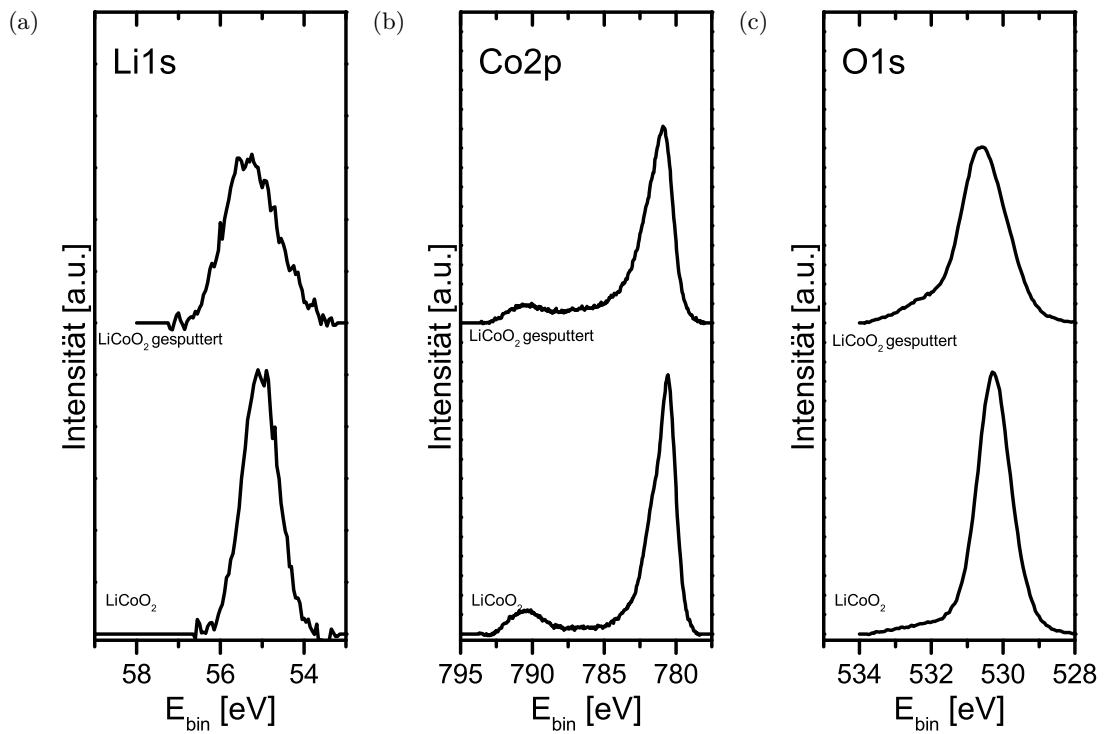


Abbildung 4.29.: XP-Spektren von  $\text{LiCoO}_2$  auf Silizium vor und nach einer Argon-Sputter-Behandlung.

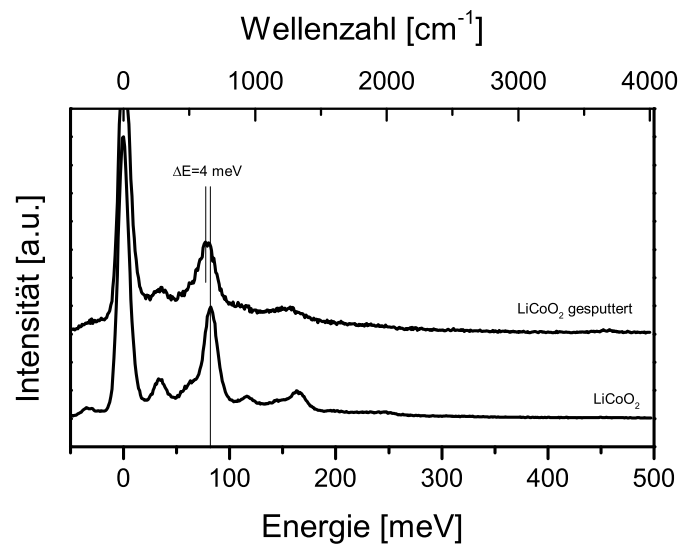


Abbildung 4.30.: HREEL-Spektren von  $\text{LiCoO}_2$  auf Silizium vor und nach einer Argon-Sputter-Behandlung.

Vergleich zum unbehandelten  $\text{LiCoO}_2$  gibt es nach dem Sputtern einen Intensitätsrückgang, der wahrscheinlich durch eine rauere Oberfläche zustande kommt. Daneben tritt eine leichte Verschiebung der asymmetrischen  $\text{CoO}_6$  Schwingung von 82 meV auf 78 meV auf. Somit geht mit dem Rückgang des Lithiumgehalts ebenfalls eine Verschiebung der Moden zu niedrigeren Schwingungsenergien einher. Diese Verschiebung durch den Rückgang der Lithiumgehalt und der Bildung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist jedoch wesentlich geringer als die Verschiebung bei dünnen Schichten.

Es kann somit zusammengefasst werden, dass es bei der Messung von dünnen Schichten zu Verschiebungen der Fuchs-Kliwer-Phononen kommt. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass die FK-Phononen von  $\text{CoO}_6$  eine höhere Oberflächensensitivität im Vergleich zu den FK-Phononen von  $\text{LiO}_6$  haben. Ab einer Schichtdicke von 15 nm werden keine Unterschiede in den Spektren beobachtet. Somit ist die typische Sputterzeit von zwei Stunden, welche für Lithiumcobaltoxid einer Schichtdicke von etwa 100 nm entspricht, ausreichend für die weiteren Messungen.

#### 4.5.5. EELS-Messung

Neben der Messung zur Detektion von Oberflächenschwingungen ist es mit dem HREELS möglich, EELS-Messungen durchzuführen. Diese ermöglichen die Messung von elektronischen Übergängen der Probe. Hierzu wird die Anregungsenergie erhöht, in diesem Fall auf 40 eV. Außerdem wird der Messbereich auf mehrere Elektronenvolt ausgedehnt.

Eine solche EELS-Messung für Lithiumcobaltoxid ist in Abbildung 4.31a gezeigt. Hier werden drei Anregungen bei 1,97 eV, 3,03 eV und 4,68 eV beobachtet. Diese Werte sind vergleichbar zu Messungen von Kemp und Cox, die zwei Anregungen bei 2,06 eV und 3,28 eV beschreiben [139]. Weitere Anregungen konnten dort nicht nachgewiesen werden, da mit einer deutlich geringeren Auflösung sowie einem kleineren Energiebereich gemessen wurde.

Die beobachteten Übergänge können dabei als Übergänge vom Grundzustand des Cobalts in höhere Energieniveaus interpretiert werden. Der Grundzustand von Cobalt ist der low-spin-Zustand  $^1A_1$ , wie in Abbildung 4.31b gezeigt. Ausgehend von diesem Zustand gibt es zwei je dreifach entartete angeregte Zustände  $^1T_1$  und  $^1T_2$ , wobei  $^1T_2$  energetisch leicht oberhalb von  $^1T_1$  liegt. Ursache für diese Energiedifferenz ist die zusätzliche Abstoßung von Elektronen aus naheliegenden Orbitalen, wie z.B. von Elektronen aus den  $d_{xy}$  und  $d_{x^2-y^2}$  Orbitalen [173].

Zur Bestätigung der Zuordnung der Anregungen bei 1,97 eV und 3,03 eV zu den  $^1T_1$  und  $^1T_2$  Zuständen, können andere  $\text{Co}^{3+}$  Verbindungen herangezogen werden. So werden für  $\text{Co(en)}_3$  die  $^1T_1$  Zustände bei 2,47 eV und die  $^1T_2$  Zustände bei 3,71 eV beobachtet [174]. Diese Werte liegen etwas höher als die Zustände bei  $\text{LiCoO}_2$ , was jedoch durch den anderen Liganden (Ethylendiamin anstelle von Sauerstoff) begründet werden kann. Somit können die beiden Anregungen bei 1,97 eV und 3,03 eV in Übereinstimmung mit den Messungen von Kemp und Cox [139] den  $^1T_1$  und  $^1T_2$  Zuständen zugeordnet werden.



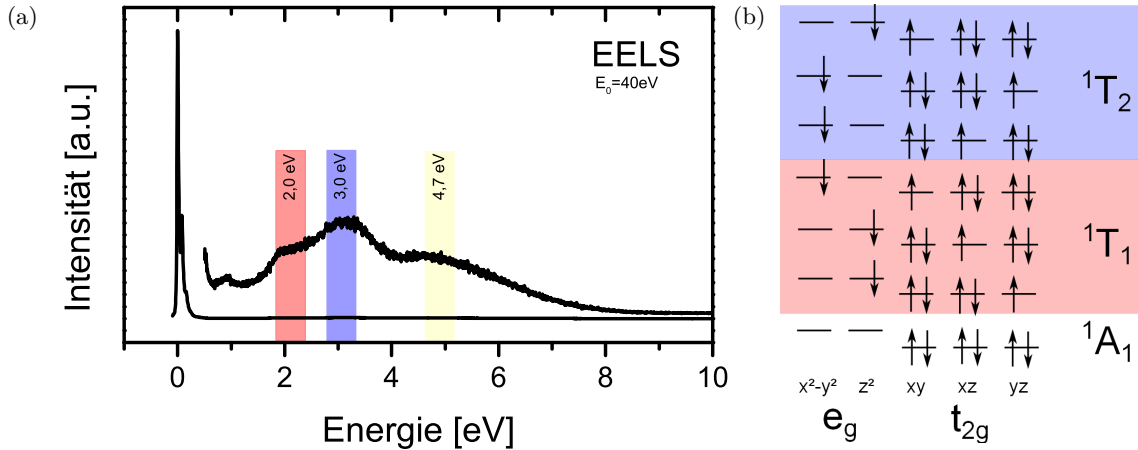


Abbildung 4.31.: (a) EELS-Spektren von  $\text{LiCoO}_2$ . (b) Energieniveaus von Cobalt in  $\text{LiCoO}_2$ .

Der Ursprung der weiteren Anregung bei 4,68 eV konnte nicht eindeutig geklärt werden. Möglicherweise kommt diese durch energetisch höhere Anregungen zustande, wofür jedoch keine Vergleichsdaten vorliegen. Denkbar ist, dass Übergänge aus dem Ligandenloch-Zustand  $3d^7 L^1$  des Cobalts zu dieser Anregung führen. Am Beispiel von Natriumcobaltoxid konnte gezeigt werden, dass dieser Zustand häufig auftritt [175]. Da das Alkalimetall in dieser Verbindung einen vernachlässigen Anteil an der elektronischen Struktur aufweist [47], ist ein ähnlicher Effekt für  $\text{LiCoO}_2$  denkbar.



## 5. Grenzflächenuntersuchung von $\text{LiCoO}_2$ mit $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$ und $\text{LiF}$

Wie in den Grundlagen beschrieben, spielen die Grenzflächen zwischen Kathode und Elektrolyt beziehungsweise Anode und Elektrolyt eine entscheidende Rolle für die Stabilität von Lithium-Ionen-Batterien. Daher werden in diesem Kapitel die Grenzfläche zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und verschiedenen, typischen Bestandteile der SEI untersucht. Dazu zählen Lithiumoxid, Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid.

### 5.1. Grenzflächenexperiment von $\text{Li}_2\text{O}$ auf $\text{LiCoO}_2$

Zunächst wird dabei auf die Grenzfläche zwischen Lithiumoxid und Lithiumcarbonat eingegangen. Dazu werden zuerst die essentiellen Abscheidparameter für  $\text{Li}_2\text{O}$ , welches mittels RF-Magnetron-Sputtern hergestellt wurde, beschrieben. Anschließend folgt die Beschreibung des Grenzflächenexperiments von  $\text{Li}_2\text{O}$  auf  $\text{LiCoO}_2$ .

#### 5.1.1. Untersuchung der Sputterbedingungen

Für die Untersuchung der Grenzfläche zwischen Lithiumcobaltoxid und Lithiumoxid ist es entscheidend, zunächst die Auswirkungen der verschiedenen Sputterparameter zu untersuchen. In dieser Arbeit werden nur die für die Zusammensetzung entscheidenden Parameter beschrieben. Eine ausführlichere Beschreibung der Auswirkungen verschiedener Sputterbedingungen kann der Bachelorarbeit von J. Shihada entnommen werden [176].

Lithiumoxid wurde mittels RF-Magnetron-Sputtern aus einem Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) Target hergestellt. Als Substrat für die Schichtoptimierung wurde Titannitrid verwendet. Neben Lithiumoxid wurden mittels XPS-Analyse zwei weitere Komponenten nachgewiesen. Zur Identifikation der Komponenten wurden zwei Experimente durchgeführt. Zum einen wurde die gesputterte Schicht  $\text{CO}_2$  ausgesetzt, zum anderen wurde das Sauerstoff-zu-Argon-Verhältnis im Sputtergas variiert.

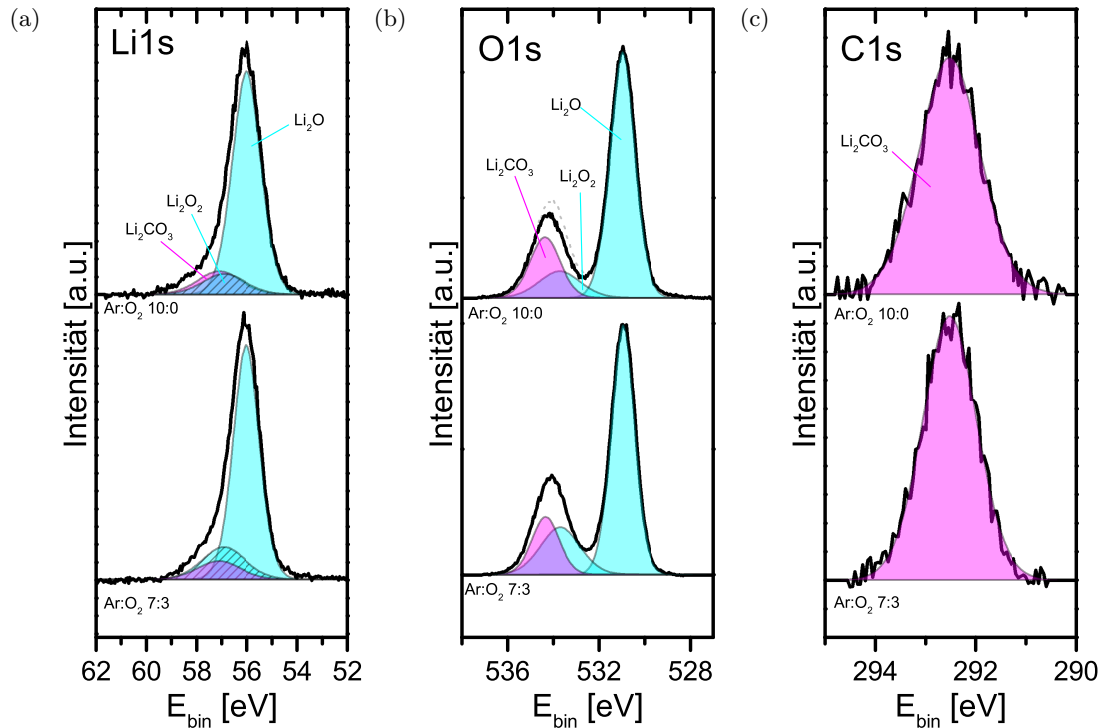


Abbildung 5.1.: XPS-Daten unter Variation des Prozessgases bei der Abscheidung von  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Zunächst werden im Folgenden die Einflüsse bei der Variation des Prozessgases beschrieben. Hierzu werden zwei Proben betrachtet, die ein unterschiedliches  $\text{Ar}:\text{O}_2$  Verhältnis aufweisen. In Abbildung 5.1 sind die Spektren für eine Zusammensetzung von  $\text{Ar}:\text{O}_2$  7:3 und 10:0 dargestellt.

Die Hauptkomponente der Spektren (hellblau dargestellt) beschreibt aus stöchiometrischen Überlegungen  $\text{Li}_2\text{O}$  mit einem  $\text{Li}:\text{O}$ -Verhältnis von 1,9:1. Neben den Hauptemissionen kann insbesondere im Sauerstoff-Spektrum ein deutlich sichtbares zweites Maximum beobachtet werden. Vergleicht man die beiden Gaszusammensetzungen, kann beobachtet werden, dass der Abstand zu der  $\text{Li}_2\text{O}$  Komponente nicht konstant ist (grau gepunktet). Dies deutet darauf hin, dass dieser Beitrag aus (mindestens) zwei Komponenten besteht. Durch die Bildung des Differenzspektrums der Sauerstoffemissionen der beiden Gaszusammensetzungen kann deutlich eine zusätzliche Komponente beobachtet werden, welche aufgrund ihres stärkeren Auftretens im sauerstoffreichen Plasma Lithiumperoxid ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ , hellblau gestreift) zugeordnet wird. Der Abstand dieser Bande zur Lithiumoxid-Komponente beträgt im Sauerstoffspektrum 2,7 eV und im Lithiumspektrum 0,9 eV. Dies entspricht Werten, wie sie in der Literatur beobachtet werden [177]. Die verbleibende Komponente, die im O1s-Spektrum bei 3,4 eV höheren Bindungsenergien im Vergleich zu  $\text{Li}_2\text{O}$  liegt und in Abbildung 5.1 pink dargestellt ist, kann vermutlich Lithiumcarbonat zugeordnet werden. Für diese Zuordnung spricht, dass alle noch nicht zugeordneten Banden (blau) unabhängig von der Gaszusammensetzung vergleichbar groß sind. Außerdem kann zudem das Signal im C1s-Spektrum bei 292,5 eV aufgrund seiner Position wahrscheinlich einem Carbonat zugeordnet werden.

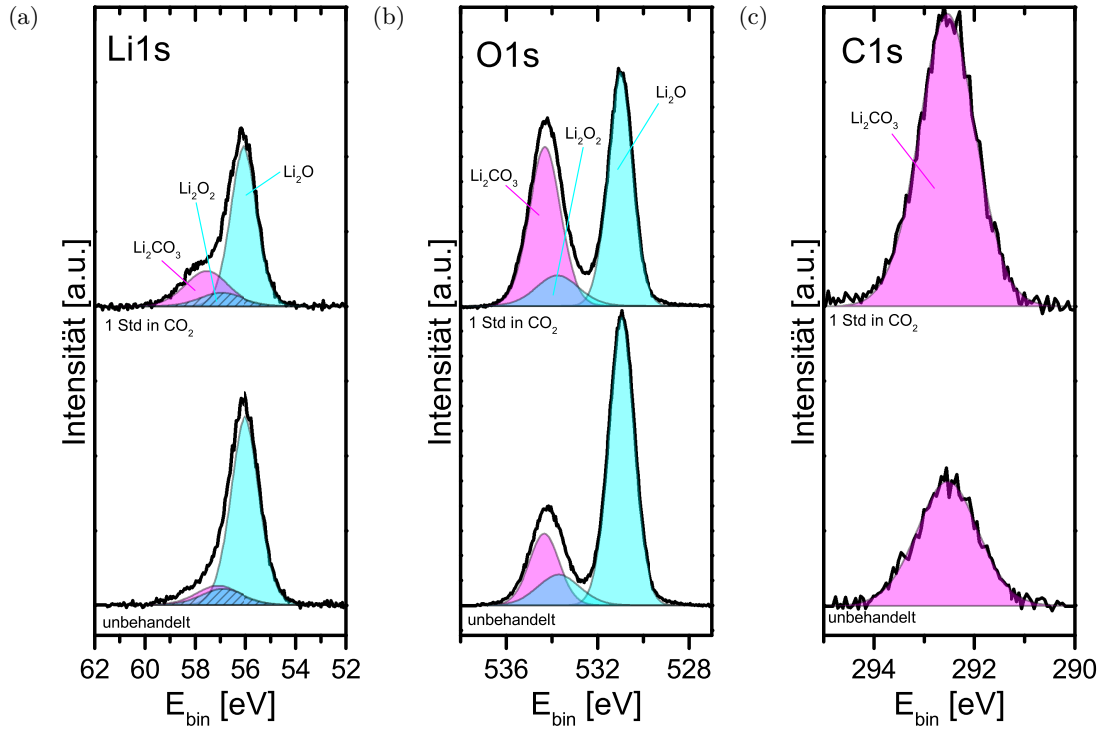


Abbildung 5.2.: Auswirkungen auf die XP-Spektren unter Auslagerung in  $\text{CO}_2$ .

Um die Zuordnung zu bestätigen, wurde eine im reinen Sauerstoff-Plasma hergestellte Probe zusätzlich  $\text{CO}_2$  ausgesetzt. Bei einem Druck von  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar wurde die Probe für 60 Minuten in Kohlenstoffdioxid bei Raumtemperatur gelagert. XP-Spektren der Probe vor und nach der  $\text{CO}_2$ -Behandlung sind in Abbildung 5.2 zu sehen. Es wird erwartet, dass unter  $\text{CO}_2$  Atmosphäre eine Reaktion von Lithiumoxid zu Lithiumcarbonat stattfindet:



Ein Vergleich der beiden Spektren bestätigt die Erwartungen: Nach der Behandlung mit Kohlenstoffdioxid kann eine deutliche Zunahme von Kohlenstoff sowie der weiteren  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Emissionen beobachtet werden. Gleichzeitig nimmt der Anteil des Lithiumoxides ab. Im  $\text{Li1s}$ -Spektrum kann zudem eine Zunahme der Bande bei 57,7 eV festgestellt werden, die dem Lithium aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zugeordnet wird. Damit konnte eine konsistente Beschreibung der auftretenden Komponenten beim Sputterprozess gefunden werden. Im Folgenden wird die Grenzfläche zwischen Lithiumcobaltoxid und Lithiumoxid beschrieben, wobei die hier gezeigte Zuordnung verwendet wird.

### 5.1.2. Grenzflächenexperiment

In diesem Abschnitt wird die Ausbildung der Grenzfläche zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  untersucht. Diese Messungen sind von Interesse, da sowohl Lithiumcarbonat als auch Lithiumoxid und Lithiumperoxid Bestandteile einer natürlichen SEI an der Anode sind [178, 179]. Molekulardynamische Berechnungen von Kim *et al.* ergaben, dass die Bildung von Lithiumcarbonat und Lithiumoxid auf Lithium-Anoden bei gängigen Batterie-Elektrolyten zu erwarten ist. Insbesondere bei Kontakt mit DEC wird demnach ein hoher Anteil an  $\text{Li}_2\text{O}$

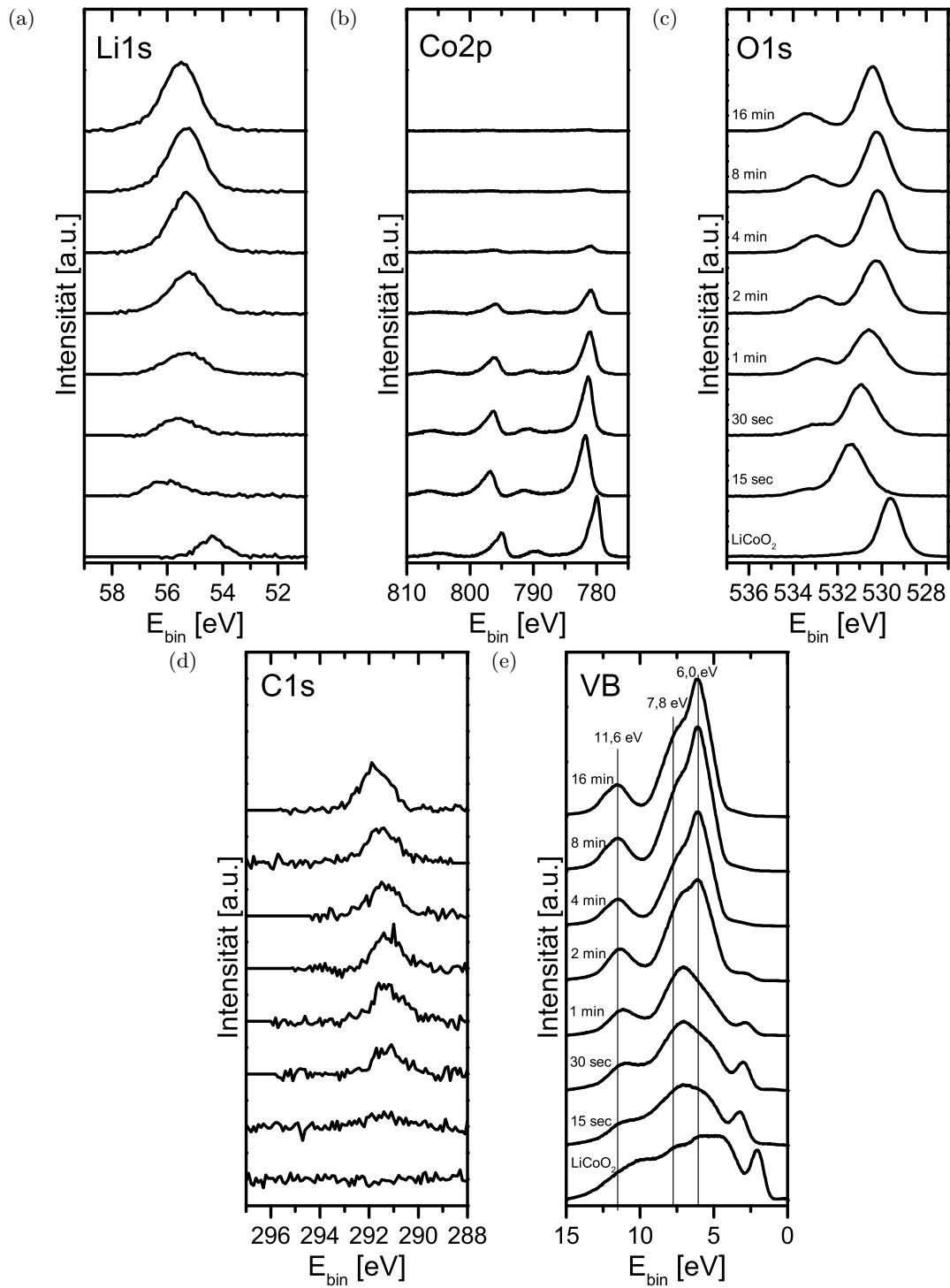


Abbildung 5.3.: XP-Übersichtsspektren der Ausbildung der  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$  Grenzfläche.

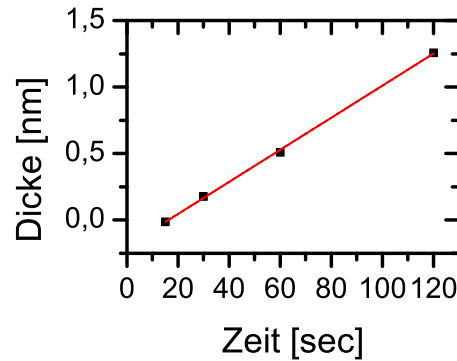


Abbildung 5.4.: Aufdampfrate von Lithiumoxid auf  $\text{LiCoO}_2$  berechnet aus der Dämpfung des Cobaltsignals. Es ergibt sich eine mittlere Aufdampfrate von  $0,72 \text{ nm/min}$ .

erwartet [179]. Mittels FTIR-Spektroskopie konnten zudem Aurbach *et al.* die Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nachweisen [178]. Dabei wurde zudem beobachtet, dass die Effizienz der Batterien bei lithiumcarbonathaltigen Anoden-Oberflächen im Vergleich zu Zellen, die nicht mit  $\text{CO}_2$  behandelt wurden, deutlich erhöht war. Dieser Anstieg wird mit guten Passivierungseigenschaften von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  begründet [178]. Um ein genaueres Verständnis der Vorgänge an der Grenzfläche sowohl in Hinsicht auf die vor sich gehenden chemischen Reaktionen als auch für die elektronischen Eigenschaften wie zum Beispiel Bandverbiegung zu untersuchen, wurde das Grenzflächenexperiment von  $\text{Li}_2\text{O}$  auf  $\text{LiCoO}_2$  durchgeführt.

Für die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften wurde zunächst eine  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht hergestellt und anschließend schrittweise Lithiumoxid aufgesputtert. Nach jedem Depositionsschritt wurde eine XP- und UPS-Messung durchgeführt. Diese Messungen sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Aus der Dämpfung des Substratsignals kann die Schichtdicke des aufgedampften Materials unter Annahme einer reinen Lithiumoxidschicht abgeschätzt werden. Abbildung 5.4 zeigt die Schichtdicke als Funktion der Aufdampfzeit. Daraus kann mittels eines linearen Fits eine Sputterrate von etwa  $0,72 \text{ nm/min}$  ermittelt werden.

Generell kann bei allen Spektren bereits nach einem 15-sekündigen Aufdampfen von  $\text{Li}_2\text{O}$  eine deutliche Verschiebung der Substratmissionen zu höheren Bindungsenergien beobachtet werden. Bei höheren Depositionszeiten geht diese Verschiebung wieder langsam zurück. Ursache für diese Verschiebungen in allen Spektren ist die Bandverbiegung an der Grenzfläche, welche am Ende des Kapitels im Detail diskutiert wird. Im Folgenden werden zunächst die Veränderungen in den Spektren genauer diskutiert.

Im Cobalt-Signal (Abbildung 5.3) kann im Laufe des Experiments lediglich eine Dämpfung des Signals beobachtet werden. Dieses wird durch das schrittweise Aufdampfen der Lithiumoxidschicht verursacht. Da jedoch sowohl die Cobalt-Hauptkomponente als auch der  $\text{Co}^{3+}$ -Satellit im gleichen Maß zurückgehen, kann außer der Dämpfung keine signifikante Veränderung im Spektrum beobachtet werden. Da keine weiteren Emissionen oder Schultern auftreten, ist anzunehmen, dass Cobalt an der Grenzfläche stabil bleibt und keine Reaktionen an der Grenzfläche, bei der Cobalt beteiligt ist, stattfindet.

In den Spektren von Lithium und Sauerstoff kann das Auftreten von zusätzlichen Emissionen

beobachtet werden. In Abbildung 5.5 sind exemplarisch einige Schritte des Grenzflächen-experiments dargestellt. Im Lithium-Spektrum kann ein Rückgang der Intensität des  $\text{LiCoO}_2$ -Signals (rot) aufgrund der Dämpfung der darüber liegenden Schicht beobachtet werden. Zudem wird eine Verbreiterung der Spektren beobachtet, welche durch das Auftreten von den neuen lithiumhaltigen Komponenten verursacht wird:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Hierbei wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Vorversuche die am stärksten wachsende Komponente dem Lithiumoxid (hellblau) zugeordnet. In den Lithium-Spektren in Abbildung 5.5 besitzen die neu auftretenden Komponenten, die bei höheren Bindungsenergien liegen, einen Abstand von 0,9 eV und 1,1 eV zum Lithiumoxid. Die erste Komponente wird entsprechend der Vorversuche Lithiumperoxid zugeordnet, die zweite Lithiumcarbonat.

Im Vergleich der Bindungsenergieabstände mit denen von Yao *et. al.* zeigt sich eine Übereinstimmung der Zuordnung und der energetischen Abstände [177]: So wurde Lithiumoxid ebenfalls bei den niedrigsten Bindungsenergien um 53,6 eV beobachtet, Lithiumperoxid bei 0,9 eV höheren Bindungsenergien und Lithiumcarbonat bei 1,9 eV höheren Bindungsenergien im Bezug auf  $\text{Li}_2\text{O}$  [177].

Im Sauerstoffsignal zeigt sich mit ansteigender Bedeckung ein Rückgang des  $\text{O1s}$ -Signals von  $\text{LiCoO}_2$  sowie eine Zunahme der  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Komponente. Aus den Fits kann jedoch beobachtet werden, dass die drei wachsenden Komponenten nicht gleichmäßig zunehmen, sondern abhängig von der Schichtdicke. Ein zeitlicher Verlauf der Anteile der verschiedenen Komponenten ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Zur Unterscheidung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wurde dafür der  $\text{C1s}$ -Anteil hinzugezogen und ein stöchiometrisch korrektes Verhältnis des Lithiumcarbonats angenommen.

Es zeigt sich, dass mit steigender Bedeckung der Anteil an Lithiumoxid größer wird. Im dünnen Schichtdickenbereich bis etwa 1,5 nm kann stattdessen ein vermehrtes Auftreten von Lithiumperoxid und Lithiumcarbonat beobachtet werden. Dieser Verlauf deutet darauf hin, dass die Bildung von Lithiumperoxid und Lithiumcarbonat an der Grenzfläche begünstigt wird.

Im  $\text{C1s}$ -Spektrum in Abbildung 5.3 kann nur eine einzelne Komponente bei 291 eV beobachtet werden. Aufgrund der Lage der Emission kann dieser eindeutig dem Lithiumcarbonat zugeordnet werden. Neben dem Carbonat-Sauerstoff können im Kohlenstoff keine weiteren Komponenten wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffe beobachtet werden.

In den Valenzbandspektren, welche mittels UPS vermessen wurden, sind im reinen  $\text{LiCoO}_2$  Spektrum die  $\text{Co3d}$ -Komponente bei 1,5 eV und gemischte Zustände aus  $\text{Co3d}$  und  $\text{O2p}$  sowie reine  $\text{O2p}$ -Zustände im Bereich von 3-8 eV zu erkennen. Mit zunehmender Aufdampfzeit wird ein Rückgang dieser Zustände beobachtet. Außerdem treten neue Zustände bei 6,0 eV, 7,8 eV und 11,6 eV auf. Die Zustände bei 6,0 eV und 7,8 eV beschreibt hierbei  $\text{O2p}$ -Zustände, welche im Falle der Emission bei niedrigeren Bindungsenergien einer Überlagerung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  entstammen, für den Beitrag bei höheren Bindungsenergien kommt zusätzlich  $\text{Li}_2\text{O}_2$  in Frage. Als Ursache für die Emission bei 11,6 eV sind Lithiumcarbonat und Lithiumperoxid möglich [47].



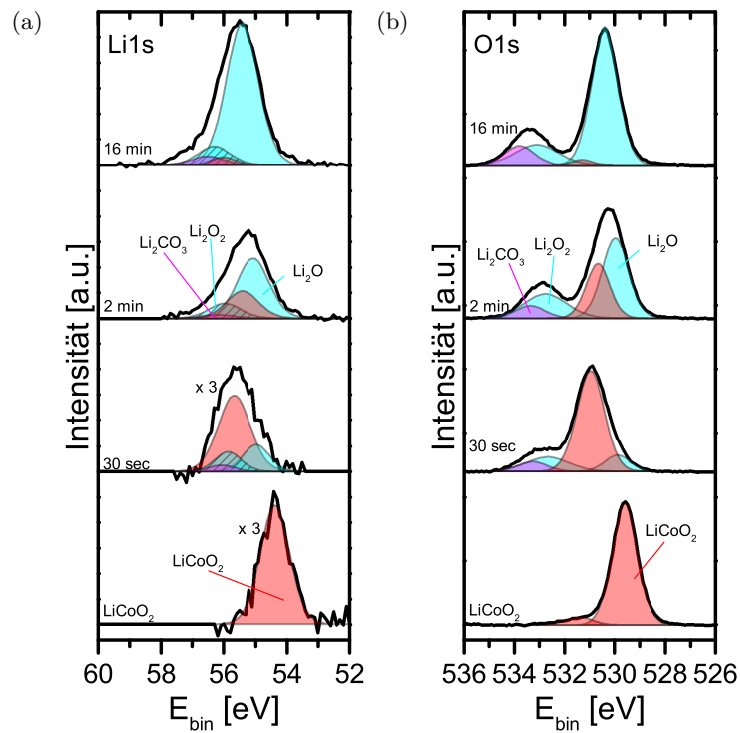


Abbildung 5.5.: Verlauf der (a)  $\text{Li}1s$ -Spektren und (b)  $\text{O}1s$ -Spektren mit zunehmender Dicke der Lithiumoxid-Schicht.

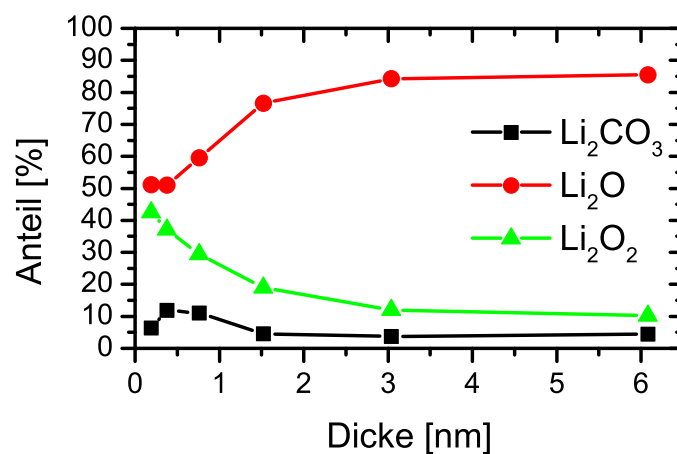


Abbildung 5.6.: Zusammensetzung der gesputterten Schicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

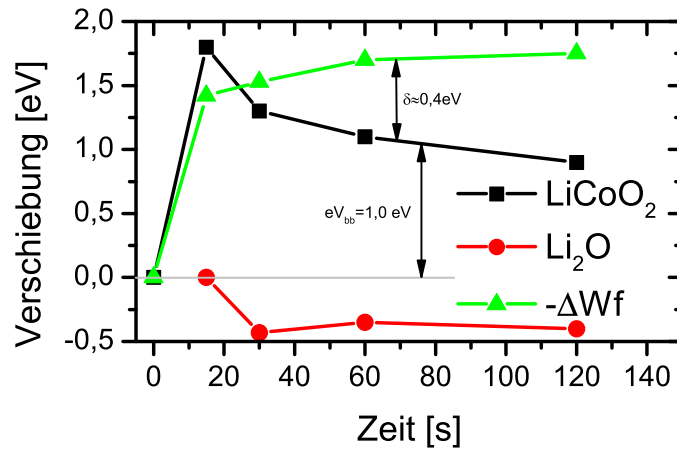


Abbildung 5.7.: Verlauf der Bindungsenergien und der Austrittsarbeit während des Experiments.

Neben der Identifikation der Produkte und Reaktionen können aus den XPS-Daten auch Informationen über die elektronische Struktur der Grenzfläche, wie zum Beispiel Bandverbiegung durch Ladungs- oder Ionentransfer getroffen werden. Die Bandverbiegung lässt sich aus der Änderung des energetischen Abstandes zwischen Valenzbandmaximum der jeweiligen Komponente und der Fermienergie ( $E_F = 0 \text{ eV}$ ) bestimmen. Da eine Identifikation der einzelnen Komponenten im Valenzband schwerer ist als der anderen Emissionen, können alternativ auch andere Komponenten verwendet werden. Für beide Varianten muss jedoch eine Komponente gewählt werden, die im Laufe des Experiments nicht reagiert, da ansonsten Verschiebungen ebenfalls durch chemische Reaktionen begründet werden können. Für die Auswertung an der Grenzfläche  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$  wurde für das Substrat die  $\text{Co}2p$ -Emission herangezogen, da diese, wie oben beschrieben, während des Experiments chemisch stabil bleibt und keine Änderung des Oxidationszustands aufweist. Für Lithiumoxid wurde die Sauerstoffemission von Lithiumoxid als Referenz für die Verschiebung gewählt. Die Verschiebung der Bindungsenergien ist in Abbildung 5.7 zusammengefasst. Neben den Verschiebungen ist in dieser Abbildung zusätzlich die Veränderung der Austrittsarbeit gezeigt.

Es kann beobachtet werden, dass sich die Bindungsenergie der Lithiumoxidschicht zu kleineren Bindungsenergien verschiebt. Für  $\text{LiCoO}_2$  zeigt sich zunächst eine Verschiebung um  $1,8 \text{ eV}$  zu höheren Bindungsenergien, bevor sich dieser Wert bei  $1,0 \text{ eV}$  stabilisiert. Eine mögliche Ursache dieses Verhalten ist Lithium, welches ins Substrat eindringt und zu einem Anstieg des Lithiumgehalts führt. Dabei hat der Lithiumgehalt einen wesentlichen Einfluss auf die Position des Fermi-Niveaus [180, 181]. Vergleichbare Effekte wurden auch bei den Grenzflächen von  $\text{LiPON}$  auf  $\text{LiCoO}_2$  [63] und  $\text{Li}$  auf  $\text{LiCoO}_2$  [182] beobachtet, nicht aber bei  $\text{Li}$  auf  $\text{Ti}$  [182]. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass Lithium während der ersten Abscheidungsschritte in die  $\text{LiCoO}_2$  Schicht eingelagert wird. Hierfür sprechen zwei Gründe:

- Wenn Lithium in das Substrat eindringt, müssen sich an der Oberfläche bevorzugt lithiumarme Komponenten bilden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Messungen,

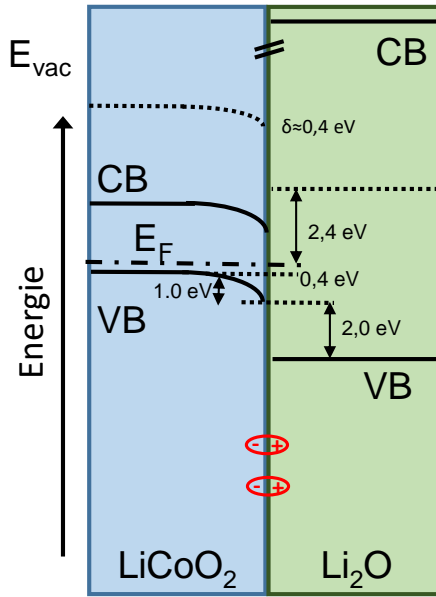


Abbildung 5.8.: Banddiagramm der Grenzfläche  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$ . Die Bandlücke von  $\text{LiCoO}_2$  ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) beträgt 2,0 eV [47] (16,1 eV [184]).

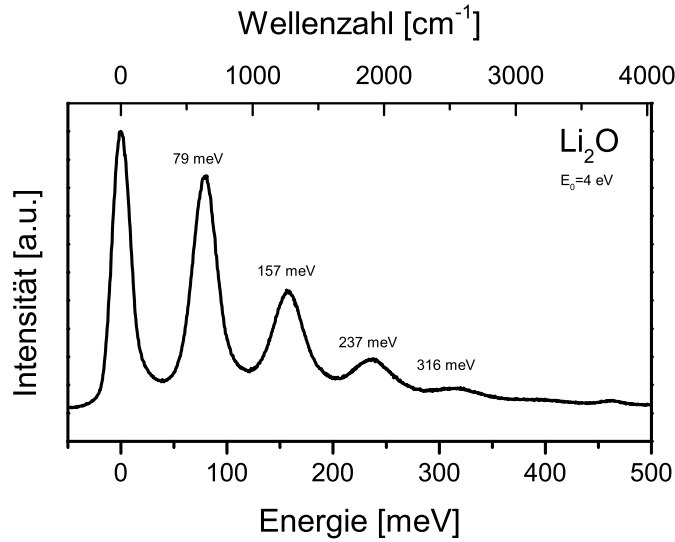
wie sie in Abbildung 5.6 gezeigt wurden: Dort wurde bei geringen Schichtdicken nur ein geringer Anteil Lithiumoxid (zwei Lithiumatome pro Sauerstoffatom) festgestellt, während Lithiumperoxid (ein Lithiumatom pro Sauerstoffatom) und Lithiumcarbonat ( $\frac{2}{3}$  Lithiumatome pro Sauerstoffatom) wesentlich häufiger beobachtet werden konnten als in einer dicken Schicht.

- Die Verschiebung der Spektren zu höheren Bindungsenergien nach den ersten Schritten des Experiments kann ebenfalls durch die Diffusion von Lithium in Lithium-Cobalt-Oxid erklärt werden. So kann eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zum Valenzband hin beobachtet werden, wenn der Lithiumgehalt in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  zurückgeht [180, 181, 183]. Durch diesen Effekt kann die p-Dotierung des Ursprungsmaterial  $\text{LiCoO}_2$  erklärt werden: Fehlen in den hergestellten Proben nur kleinste Mengen an Lithium, wird bereits eine deutliche p-Dotierung beobachtet. Somit führt das Hinzufügen von Lithiumionen zu einem Anstieg des Fermi-Niveaus in  $\text{LiCoO}_2$ , was in Übereinstimmung zu unserer Messung steht. Neben der Verschiebung der Zustände berichten Ning *et al.* zudem von neuen Zuständen, die jedoch oberhalb der Fermienergie liegen (bei ca. +1 eV) [183] und somit nicht mittels XPS nachweisbar sind.

Aus den vorliegenden Daten kann ein Banddiagramm gewonnen werden, dass in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Im  $\text{LiCoO}_2$  wird eine Bandverbiegung von 1,0 eV nach unten beobachtet. Im Vergleich dieser Bandverbiegung mit der Änderung der Austrittsarbeit kann kein identischer Verlauf beobachtet werden, sondern eine Änderung von 1,8 eV zu kleineren Austrittsarbeiten. Der Unterschied von etwa 0,4 eV wird auf einen Oberflächendipol

$$\delta = \Delta W_f - eV_{bb} \quad (5.2)$$

zurückgeführt, bei dem die positiven Ladungen im Lithiumoxid und die negative Ladung

Abbildung 5.9.: HREEL-Spektrum von  $\text{Li}_2\text{O}$ .

im Lithiumcobaltoxid auftreten.

### 5.1.3. HREELS-Messung an $\text{Li}_2\text{O}$

Zur Untersuchung der gesputterten Lithiumoxid-Schichten wurde auch ein HREEL-Spektrum aufgenommen. Bei Lithiumoxid handelt es sich wie bei Lithiumcobaltoxid um eine polare Oberfläche, sodass dort ebenfalls bei ausreichender Schichtdicke mit dem Auftreten von Fuchs-Kliwer-Phononen zu rechnen ist.

In Abbildung 5.9 ist das HREEL-Spektrum gezeigt. Die Anregungsenergie betrug bei dieser Messung 4 eV. Wie erwartet, können intensitätsstarke Fuchs-Kliwer-Phononen beobachtet werden. Diese treten bei 79 meV, 157 meV, 237 meV und 317 meV auf. Hierbei handelt es sich um die Hauptbande bei 79 meV sowie um Mehrfachstreuungsprozesse bei Vielfachen von 79 meV. Weitere Maxima können in den Spektren nicht detektiert werden.

Die Schwingungsenergie kann mit Literaturwerten verglichen werden. So untersuchten beispielsweise Osaka et. al. durch Messungen mit der Infrarotspektroskopie Lithiumoxid und bestimmten die Energie der transversal optischen Schwingungsmode zu 52,7 meV ( $425\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0 = 7,72$  und  $\epsilon_\infty = 2,68$  [185]. Nach Formel 4.8 ergibt sich für die Fuchs-Kliwer-Phononen eine erwartete Energie von

$$\omega_{FK} = \omega_0 \left( \frac{\epsilon_0 + 1}{\epsilon_\infty + 1} \right)^{\frac{1}{2}} = 81,1\text{ meV}. \quad (5.3)$$

Der gemessene Wert von 79 meV liegt sehr nah am berechneten Wert von 81 meV. Somit kann die Zuordnung der Hauptverlustbande als Fuchs-Kliwer-Phonon von Lithiumoxid bestätigt werden.

### 5.1.4. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die Grenzfläche von Lithiumoxid auf Lithiumcobaltoxid untersucht. Hierbei wurden zunächst die Bindungsenergien verschiedener Materialien wie

Lithiumoxid, Lithiumperoxid und Lithiumcarbonat bestimmt. Im Weiteren wurde das Grenzflächenexperiment  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$  durchgeführt. Neben der Bandverbiegung nach unten im  $\text{LiCoO}_2$  wurde für die ersten Depositionsschritte eine lithiumarme Schicht beobachtet, welche mit dem Transfer von Lithiumatomen ins  $\text{LiCoO}_2$  während der Abscheidung begründet wird. Abschließend wurden Messungen an Lithiumoxid-Schichten mit dem HREELS durchgeführt und die Zuordnung der auftretenden Moden zum FK-Phonon von Lithiumoxid bestätigt.

## 5.2. Grenzflächenexperiment von $\text{Li}_2\text{CO}_3$ auf $\text{LiCoO}_2$

Neben Lithiumoxid wird auch Lithiumcarbonat als häufiges Reaktionsprodukt in der SEI beobachtet. Daher wurde analog zu den Experimenten mit Lithiumoxid ein Grenzflächenexperiment mit Lithiumcarbonat auf Lithiumcobaltoxid durchgeführt, dessen Ergebnisse im Folgenden präsentiert werden.

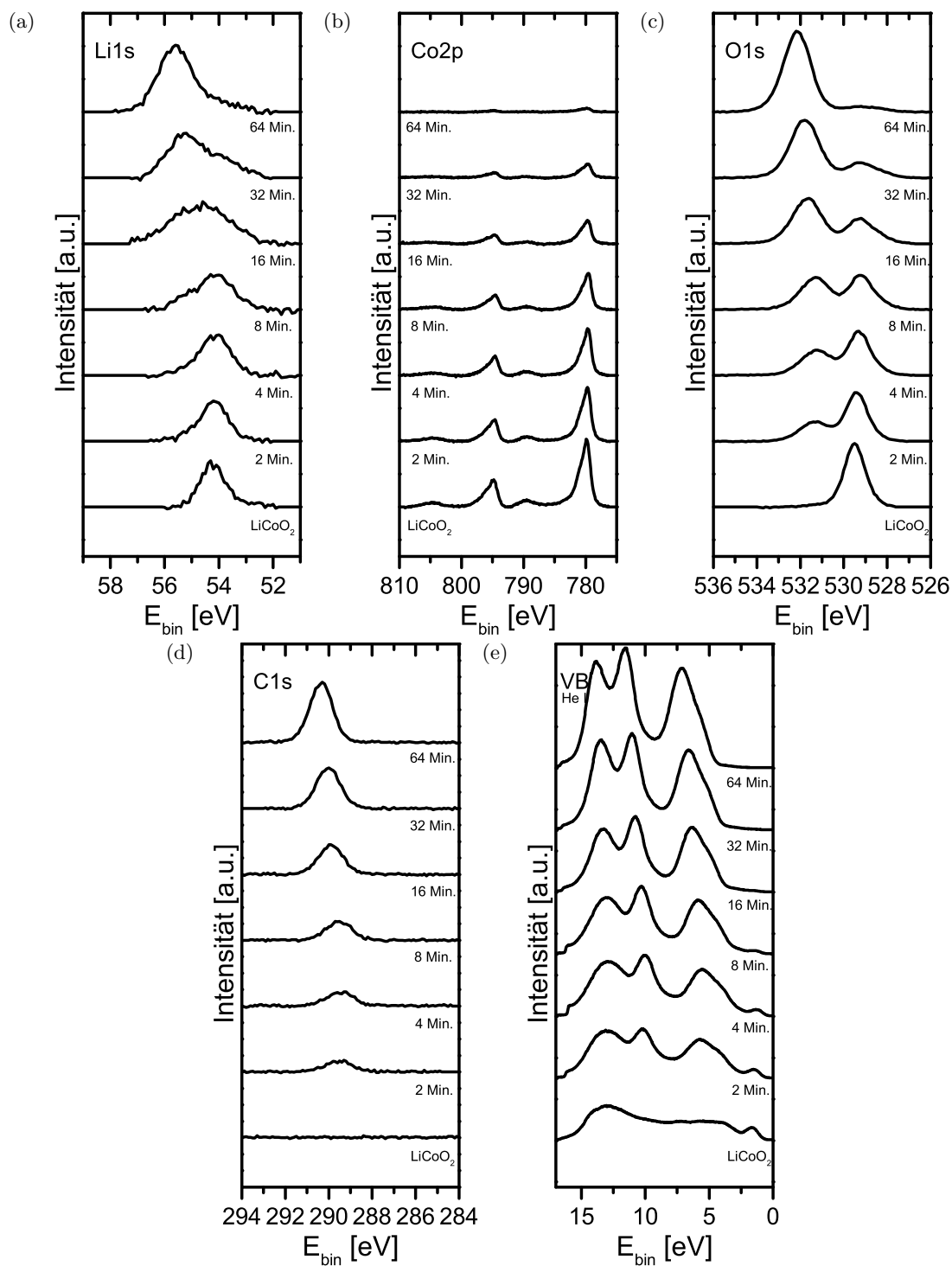
### 5.2.1. Grenzflächenexperiment

Für die Herstellung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Schichten wurde erneut das Lithiumoxid-Target verwendet, welches auch für die Abscheidungen im vorherigen Kapitel genutzt wurde. Um die Bildung von Lithiumcarbonat zu erreichen, wurde hier anstelle von Sauerstoff und Argon Kohlenstoffdioxid als Sputtergas verwendet.

Eine Übersicht der Detailspektren ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Man erkennt dort die schrittweise Bildung von Lithiumcarbonat als neue Emissionen im  $\text{Li}1s$ ,  $\text{O}1s$  und  $\text{C}1s$  Spektrum. Im Cobalt-Signal kann mit steigender Dicke des  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ein Intensitätsrückgang, aber keine Änderung der spektralen Form beobachtet werden. Somit kann eine Oxidation oder Reduktion des Cobalts in nennenswertem Ausmaß ausgeschlossen werden.

Aus der Dämpfung der Cobalt-Bande kann die Schichtdicke von Lithiumcarbonat abgeschätzt werden. Diese ist in Abbildung 5.11 in Abhängigkeit der Sputterzeit dargestellt. Dabei wird in den ersten Sputterschritten eine höhere Sputterrate beobachtet wie im weiteren Verlauf. Ab einer Sputterzeit von etwa fünf Minuten wird eine konstante Rate von  $2,7 \text{ nm/h}$  beobachtet. Diese ist deutlich geringer als für Lithiumoxid. Da zwischen den Experimenten ein Wechsel der Sputterkammer von der Anodenkammer zur Elektrolytkammer durchgeführt werden, kann spekuliert werden, dass der Wechsel einen Einfluss auf die Sputterrate hat.

Einige exemplarische Schritte des Sauerstoff- und Lithiumspektrums sind gefittet in Abbildung 5.12 dargestellt. Für die bessere Vergleichbarkeit des Verlaufs wurden die Spektren auf die Bindungsenergie der  $\text{Co}2p$ -Emission normiert. In beiden Spektren kann die Komponente von Lithiumcobaltoxid (rot) identifiziert werden, welche durch die Normierung durchgehend bei  $54,2 \text{ eV}$  und  $529,5 \text{ eV}$  beobachtet wird. Die zweite Komponente, deren Intensität im Verlauf des Experiments zunimmt, wird dem Lithiumcarbonat zugeordnet. Die Bindungsenergie dieser Emission nimmt im Verlauf des Grenzflächenexperiments um  $1,0 \text{ eV}$  zu. Diese Veränderung kommt (zu einem kleinen Teil) durch die Bandverbiegung an der Grenzfläche zustande. Überwiegend tritt die Verschiebung jedoch durch die Aufladung der Schicht

Abbildung 5.10.: XP-Übersichtsspektren der Ausbildung der  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Grenzfläche.

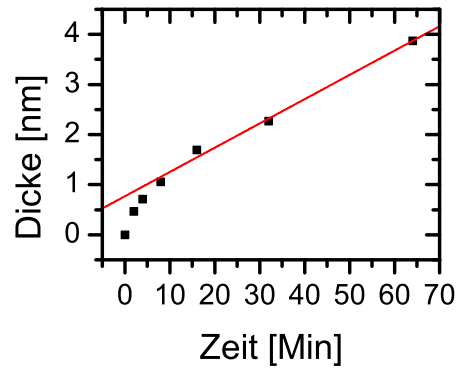


Abbildung 5.11.: Aufdampfrate von Lithiumcarbonat auf  $\text{LiCoO}_2$  berechnet aus der Dämpfung des Cobaltsignals. Nach den ersten Sputterschritten ergibt sich eine Aufdampfrate von  $2,7 \text{ nm/h}$ .

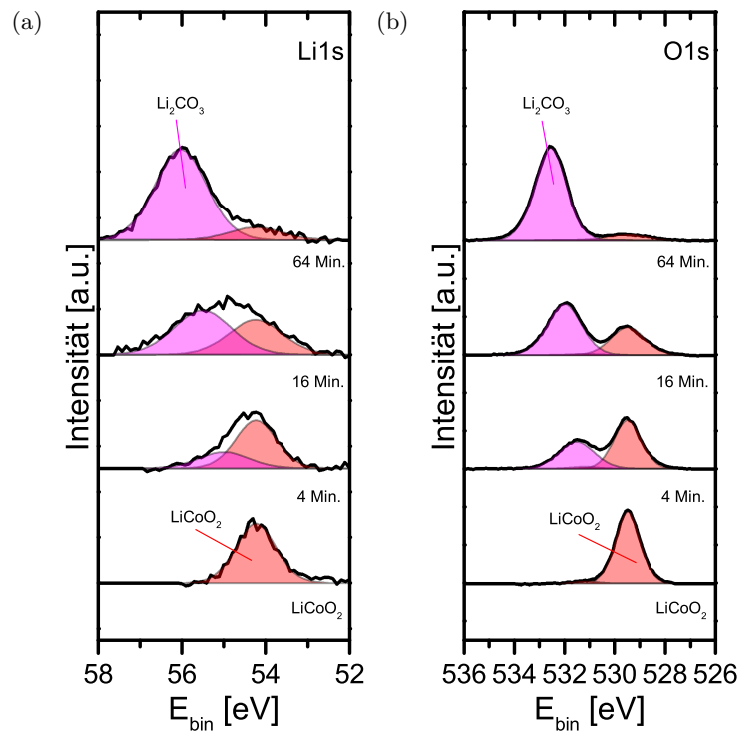


Abbildung 5.12.: Verlauf der (a)  $\text{Li}1\text{s}$ -Spektren und (b)  $\text{O}1\text{s}$ -Spektren mit zunehmender Dicke der Lithiumcarbonatschicht-Schicht. Alle Spektren wurden bezüglich der Position der  $\text{Co}2\text{p}$ -Emission angepasst.

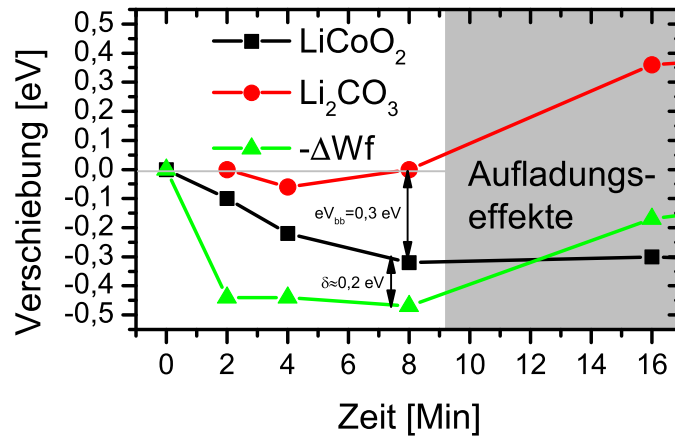


Abbildung 5.13.: Verlauf der Bindungsenergien und der Austrittsarbeit während des Experiments.

während der XPS-Messung auf, wodurch insbesondere bei höheren Schichtdicken starke Verschiebungen zu höheren Bindungsenergien gemessen wurden.

Die Aufladungseffekte zeigen sich ebenfalls im Verlauf der Bindungsenergie in Abbildung 5.13. Hier wird während der ersten Schritte eine Verschiebung der Positionen beobachtet, die auf die Bandverbiegung im Lithiumcobaltoxid und Lithiumcarbonat zurückgeführt wird. Ab einer Sputterzeit von 16 Minuten treten starke Verschiebungen auf, die durch Aufladungseffekte zustande kommen. Diese Änderungen werden sowohl in der Verschiebung der Lithiumcarbonat-Beiträge als auch in der Änderung der Austrittsarbeit beobachtet. Für die Beschreibung des Banddiagramms wurden daher diese Schritte nicht beachtet und nur die Daten bis zu einer Sputterzeit von acht Minuten verwendet.

Im Valenzbandspektrum (gemessen mit He I) wird für reines  $\text{LiCoO}_2$  ein vergleichbares Spektrum wie im vorherigen Kapitel beobachtet. Mit zunehmendem Anteil an Lithiumcarbonat werden drei neue Komponenten beobachtet. Die Maxima der Komponenten liegen hierbei bei 5,9 eV, 10,3 eV und 13,0 eV. Die Zuordnung zu Lithiumcarbonat wird von Garche bestätigt, der Lithiumcarbonat bei vergleichbaren Energien (5,6 eV, 10,5 eV und 12,5 eV) beobachtete [186]. Neben den Lithiumcarbonat-Emissionen können keine weiteren Komponenten in den Valenzbandspektren beobachtet werden, sodass die Bildung von Reaktionsprodukten oder Fremdphasen ausgeschlossen werden kann.

Aus den gemessenen Daten ergibt sich ein Banddiagramm wie in Abbildung 5.14 gezeigt. Die Verschiebung der Cobaltemissionen ergibt eine Bandverbiegung im Lithiumcobaltoxid um 0,3 eV nach oben. Durch den Vergleich der Veränderung der Austrittsarbeit und der Bandverbiegung kann ein Oberflächendipol von circa  $\delta = 0,2$  eV identifiziert werden. Dieser weist die gleiche Orientierung zu dem Dipol der  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$  Grenzfläche auf: Auch hier werden die positiven Ladungen im  $\text{LiCoO}_2$  und die negativen Ladungen im  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  beobachtet.



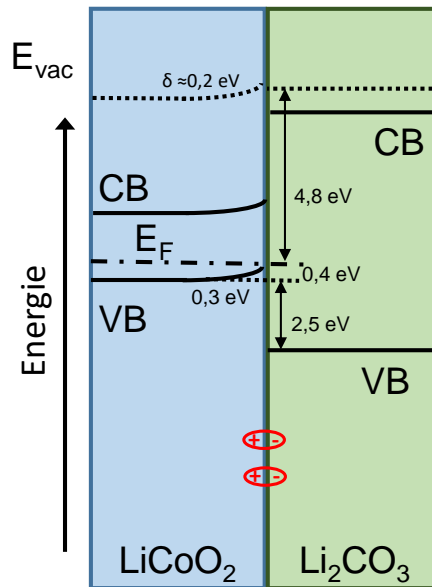


Abbildung 5.14.: Banddiagramm der Grenzfläche. Die Bandlücke von  $\text{LiCoO}_2$  ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) beträgt 2,0 eV [47] (7,5 eV [187]).

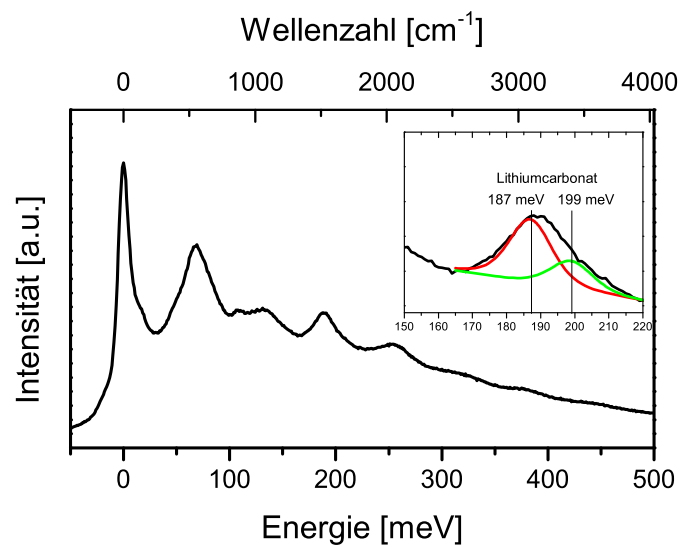


Abbildung 5.15.: HREEL-Spektrum einer 6,8 nm dicken  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Schicht auf  $\text{LiCoO}_2$ .

### 5.2.2. HREELS-Messung an $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Zur weiteren Analyse wurde die Probe nach dem letzten Schritt des Grenzflächenexperiments mit HREELS gemessen. Das Spektrum ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Nach Abbildung 5.11 ist dort die Schichtdicke des  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  6,8 nm dick. Bei dieser Schichtdicke treten die FK-Phononen des Substrats im Spektrum auf (vergleiche Kapitel 4.5.4). Neben den FK-Phononen von Lithiumcobaltoxid zeigt sich eine weitere Bande knapp unter 200 meV. Ein Fit dieses Bereichs zeigt zwei Komponenten bei 187 meV und 199 meV. Diese Banden stimmen von ihrer Lage und ihrem Intensitätsverhältnis mit der Zuordnung zu Lithiumcarbonat aus der Literatur überein [188] und können somit der Lithiumcarbonatschicht zugewiesen werden. Diese Zuordnung ist für die Nachweis von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in den späteren Adsorptionsexperimenten, wo mehrere Reaktionsprodukte auftreten, wichtig.

### 5.2.3. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die Grenzfläche von Lithiumcarbonat auf Lithiumcobaltoxid untersucht. Hierzu wurde ein Grenzflächenexperiment durchgeführt, bei dem schrittweise Lithiumcarbonat auf Lithiumcobaltoxid abgeschieden wurde. Im Gegensatz zu der Abscheidung von Lithiumoxid konnte hier keine weiteren Reaktionsprodukte beobachtet werden. Aus den Daten wurde ein Banddiagramm gewonnen, welchen im  $\text{LiCoO}_2$  eine Bandverbiegung um 0,3 eV nach oben zeigt. Außerdem wurde das HREEL-Spektren von Lithiumcarbonat auf Lithiumcobaltoxid vermessen, welches zwei zusätzliche Komponenten bei 187 meV und 199 meV zeigt, die Lithiumcarbonat zugeordnet werden können.

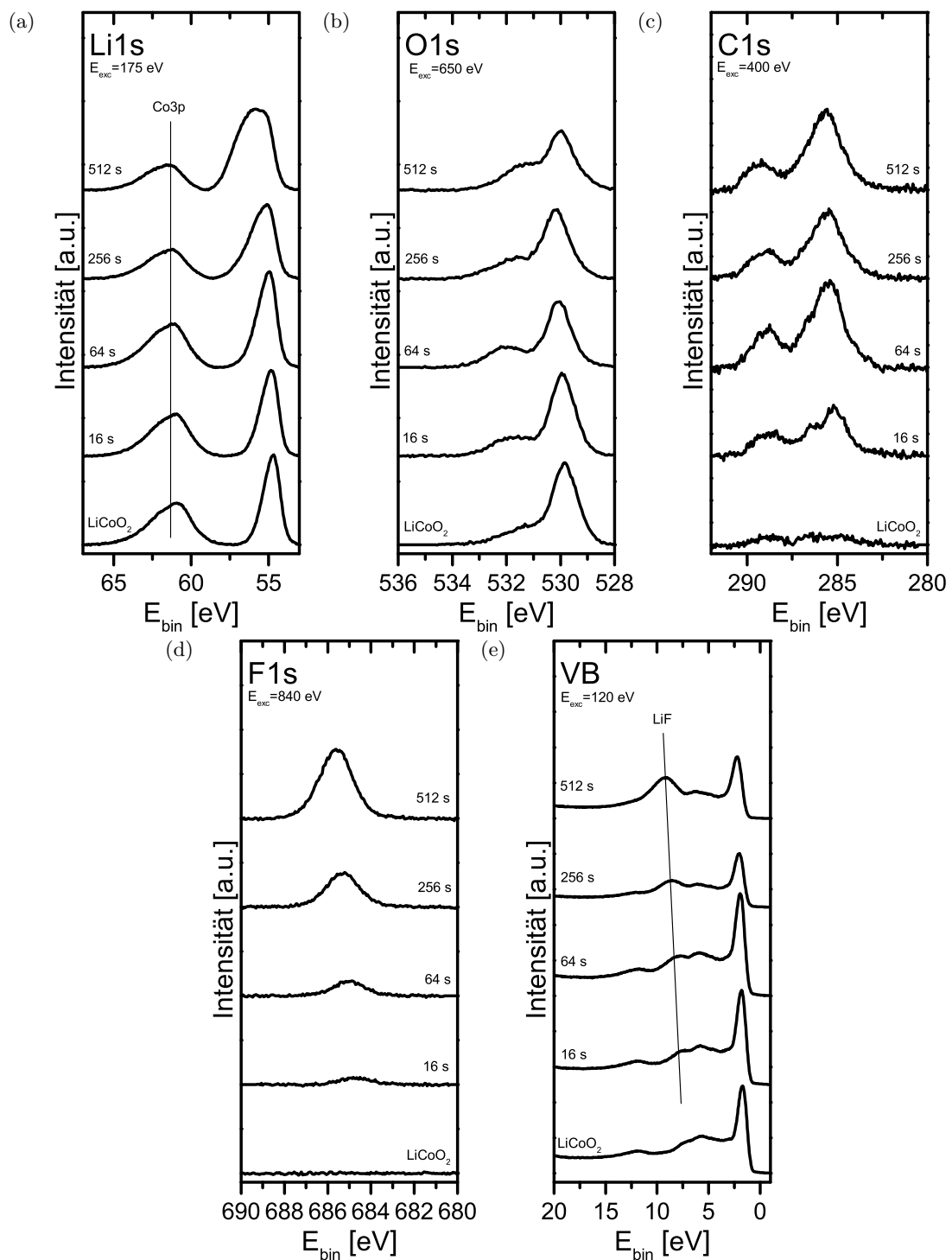
## 5.3. Grenzflächenexperiment von $\text{LiF}$ auf $\text{LiCoO}_2$

Da im Batterieelektrolyt typischerweise fluorhaltige Leitsalze eingesetzt werden, wird Lithiumfluorid häufig in der SEI beobachtet. Daher wird in diesem Kapitel ein Grenzflächenexperiment von Lithiumcobaltoxid mit Lithiumfluorid durchgeführt.

### 5.3.1. Grenzflächenexperiment

Die Herstellung der Lithiumfluoridschichten wurde per thermischem Verdampfen in einer Vakuumkammer durchgeführt. Wie in den vorherigen Experimenten wurde auch hier schrittweise die Schichtdicke erhöht. Anders als bei den vorherigen Experimenten wurde diese Messung am Synchrotron in Zusammenarbeit mit M. Fingerle durchgeführt.

In Abbildung 5.16 ist eine Übersicht der Detailspektren zu sehen. Man erkennt hier, dass neben den Komponenten von Lithiumcobaltoxid und Lithiumfluorid auch Anteile von Kohlenstoff zu beobachten sind. Diese können Kohlenstoff in aliphatischer Umgebung (285 eV), in Umgebung eines Sauerstoffatoms (287 eV) und in Umgebung zweier Sauerstoffatome (289 eV) zugeordnet werden. Die entsprechende Sauerstoffumgebung kann ebenfalls im Sauerstoffspektrum nachgewiesen werden, wo eine zusätzliche Komponente bei 531 eV im Laufe des Experiments sichtbar wird. Wahrscheinlich treten diese Komponenten aufgrund von Verunreinigungen im verwendeten Lithiumfluorid-Pulver auf.

Abbildung 5.16.: XP-Übersichtsspektren der Ausbildung der LiCoO<sub>2</sub>-LiF Grenzfläche.

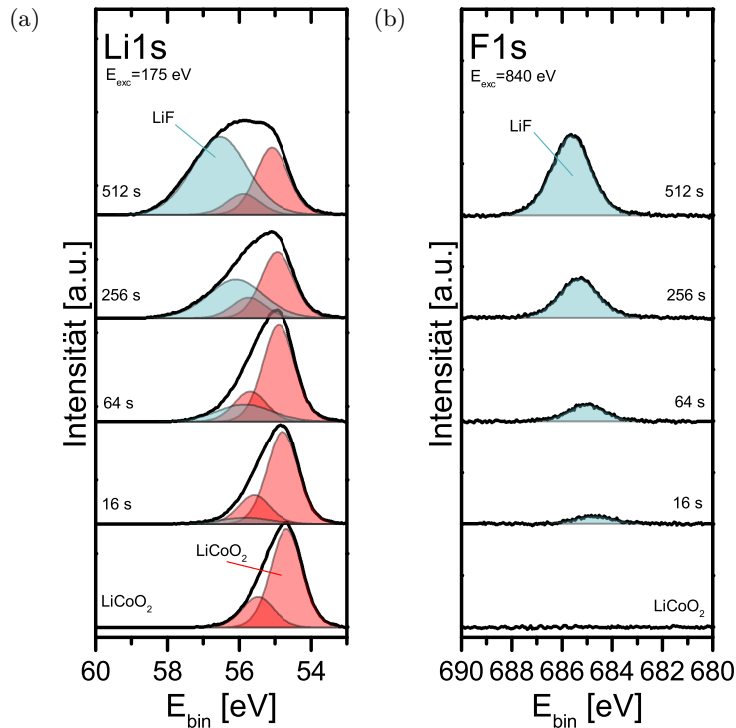


Abbildung 5.17.: Verlauf der (a)  $\text{Li}1s$ -Spektren und (b)  $\text{F}1s$ -Spektren mit zunehmender Dicke der Lithiumfluorid-Schicht.

Im  $\text{Co}3p$ -Spektrum, welches im Bereich der  $\text{Li}1s$  Emission abgebildet ist, kann außer einer Dämpfung keine Veränderung der spektralen Signatur beobachtet werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es zu keiner Veränderung der Oxidationsstufe von Cobalt kommt.

Im Lithiumspektrum wird dagegen eine deutliche Veränderung beobachtet: Hier verbreitert sich die Bande auf der Seite der hohen Bindungsenergien, was einer neuen Komponente zugeschrieben werden kann, die Lithiumfluorid zugeordnet wird. Ein Fit des Lithiumspektrums sowie des Fluorspektrums sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Dort sind bei 55,0 eV und 55,8 eV die Hauptkomponente und die Oberflächenkomponente von Lithiumcobaltoxid zu finden, bei 55,9 eV die Komponente von Lithiumfluorid. Diese steigt wie die Fluorkomponente bei 685,0 eV mit steigender Schichtdicke an. Auffällig ist, dass beide Lithiumfluorid-Emissionen eine deutlich größere Halbwertsbreite von 1,9 eV aufweisen, was möglicherweise durch eine beginnende Aufladung oder durch unterschiedliche Bindungsverhältnisse im Lithiumfluorid zustande kommen kann.

Betrachtet man das Valenzband, so kann im Laufe des Experiments ein langsam wachsender, neuer Beitrag beobachtet werden. Dieser wird Lithiumfluorid zugeordnet. Somit ergibt sich ein Valenzbandabstand von 5,6 eV. Diese Zuordnung kann durch Valenzbandmessungen in der Literatur bestätigt werden [189].

Aus den Veränderungen der spektralen Position kann ein Banddiagramm der Grenzfläche bestimmt werden. Wie Abbildung 5.18 entnommen werden kann, kann mit steigender Dicke des Lithiumfluorids eine Verschiebung der Niveaus von  $\text{LiCoO}_2$  um 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien beobachtet werden. Für Lithiumfluorid wird eine vergleichbare

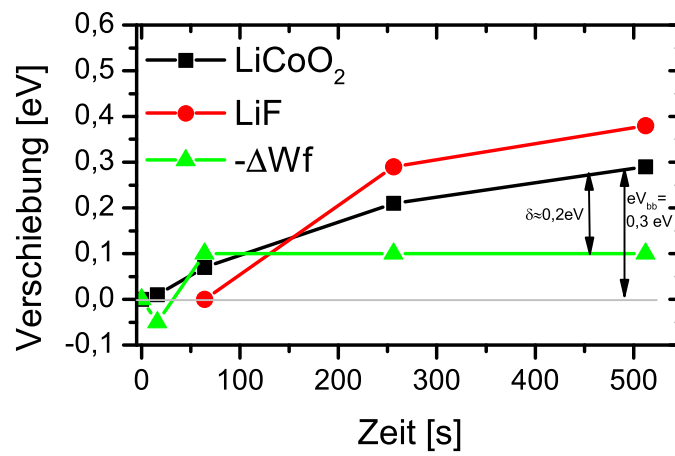


Abbildung 5.18.: Verlauf der Bindungsenergien und der Austrittsarbeit während des Experiments.

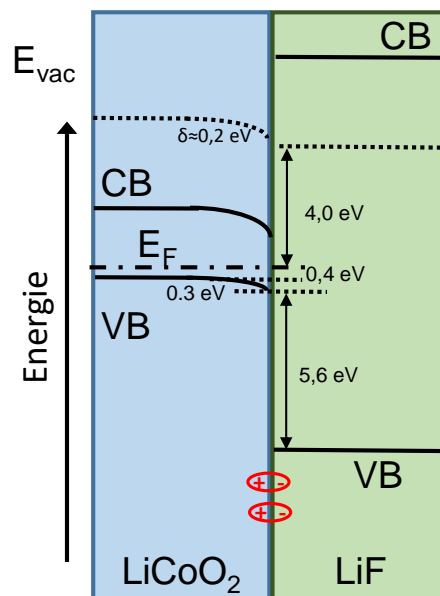


Abbildung 5.19.: Banddiagramm der Grenzfläche. Die Bandlücke von LiCoO<sub>2</sub> (LiF) beträgt 2,0 eV [47] (13,0 eV [190]).

Verschiebung beobachtet, sodass keine nennenswerte Bandverbiegung im Lithiumfluorid auftritt. Aus der Differenz der Bandverbiegung und der Änderung der Austrittsarbeit ergibt sich ein Oberflächendipol von  $\delta = 0,2 \text{ eV}$ , wobei die positiven Ladungen im  $\text{LiCoO}_2$  und die negativen Ladungen im  $\text{LiF}$  beobachtet werden. Somit weist der Oberflächendipol eine entgegengesetzte Orientierung im Vergleich zur Grenzfläche mit Lithiumoxid und Lithiumcarbonat auf.

### 5.3.2. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die Grenzfläche von Lithiumcobaltoxid mit Lithiumfluorid untersucht. Hierbei wurde im Lithiumcobaltoxid eine Bandverbiegung von  $0,3 \text{ eV}$  nach unten beobachtet. Gleichzeitig wurde ein Oberflächendipol von  $0,2 \text{ eV}$  bestimmt, der im Gegensatz zu den vorherigen Experimenten in die entgegengesetzte Richtung zeigt.

## 5.4. Vergleich und Diskussion

In diesem Kapitel wurden die Grenzflächeneigenschaften verschiedener typischer SEI-Komponenten mit  $\text{LiCoO}_2$  untersucht. Mit Hilfe dieser Messungen konnten die Banddiagramme der Grenzflächen und die daraus resultierenden Raumladungszonen bestimmt werden. Diese sind von besonderer Relevanz für die Leistungsfähigkeit der Batterie, da daraus die kinetischen Eigenschaften von Grenzflächen bestimmt werden können. Aus der Bandanpassung können so Informationen über den Transfer von Lithium-Ionen und somit der Reaktivität gewonnen werden. Die Informationen über die Doppelschichtausbildung ermöglichen die Untersuchung des Gleichgewichts der Lithium-Ionen an der Grenzfläche.

Auffällig ist zunächst, dass weder für Lithiumoxid, noch für Lithiumcarbonat oder Lithiumfluorid eine Änderung der Cobalt-Spektren beobachtet werden kann. Somit kann eine Oxidation oder Reduktion des Cobalts in nennenswertem Ausmaß ausgeschlossen werden.

Sowohl für Lithiumoxid, als auch für Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid, wird die Bildung von Raumladungszonen beobachtet, die jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Die Bandverbiegungen unterscheiden sich nicht nur in Betrag, sondern auch in ihrer Richtung je nach Experiment. Alle in diesem Kapitel gezeigten Bandverbiegungen sind kleiner als  $1,0 \text{ eV}$ .

Als Ursache für die elektrostatischen Potentialabfälle kommen sowohl der Transfer von Lithium als auch von Elektronen in Frage. Zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Spezies, sind die Austauschbarkeit über die Phasengrenze sowie die Leitfähigkeiten entscheidend. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit der Elektronen in Lithiumoxid, Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid ist hier die ionische Leitfähigkeit dominierend. Daher ist davon auszugehen, dass in den hier untersuchten Systemen die Lithium-Ionen die elektrochemisch aktive Spezies ist. Die Bandverbiegung spiegelt somit den Transfer von Lithium-Ionen wieder. Da ein räumlicher Verlauf der Bandverbiegung beobachtet werden kann, ist anzunehmen, dass sich die Lithium-Ionen analog zu Elektronen in Halbleitern verhalten.

Aus der Bandverbiegung können Informationen über das elektrochemische Potential der Ionen vor dem Kontakt gewonnen werden (vgl. Gleichung 2.28). Eine große Bandverbiegung

zeigt einen großen Unterschied der elektrochemischen Potentiale von Lithium-Ionen. Dieser führt zu einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration um mehrere Größenordnungen. Solche großen Konzentrationsänderungen sind für eine Lithium-Ionen-Batterie nicht vorteilhaft. Stattdessen sollte die Bandverbiegung idealerweise nicht höher als 100 meV sein, da dabei nur ein geringer Anteil des Lithiums freigegeben wird und sich die Zahl der freien Ladungsträger erhöht.

Für die Reaktivität an der Grenzfläche durch den Transfer von Elektronen ist der Abstand der Valenzbandkanten relevant. Hierbei wurden für Lithiumoxid, Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid sehr hohe Abstände von  $\Delta E_{VBM} \geq 3,0 \text{ eV}$  gemessen. Je größer dieser Abstand ist, desto unwahrscheinlicher ist ein Elektronentransfer ins  $\text{LiCoO}_2$  [11], sofern keine weiteren Grenzflächenzustände involviert sind. Außerdem besitzen diese Materialien eine große Bandlücke, und somit (mit den hier gemessenen Valenzbandpositionen) bei hohen Energien liegende Leitungsbänder. Dadurch ist von einer geringen Elektronen-Leitfähigkeit von  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{LiF}$  auszugehen. Dies bestätigen auch Messungen in der Literatur [191].

Neben der elektrischen Leitfähigkeit ist die Leitfähigkeit für Lithium-Ionen von wichtiger Bedeutung für die Batterie. Aus den Banddiagrammen kann hierüber keine direkte Aussage getroffen werden. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass Lithiumoxid und Lithiumcarbonat eine Barriere für den  $\text{Li}^+$ -Transfer zwischen 0,22 eV und 0,49 eV haben, während Lithiumfluorid eine Barriere von 0,73 eV besitzt [191]. Somit sollte eine ideale SEI bevorzugt aus Lithiumoxid und Lithiumcarbonat und einem möglichst kleinen Anteil an Lithiumfluorid bestehen.





## 6. Adsorption von Lösungsmitteln auf $\text{Li}_x\text{Si}$

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Adsorption verschiedener Flüssigkeiten auf lithiierten Siliziumproben beschrieben. Hierbei wird zunächst die Untersuchung der Adsorption von Wasser als einfaches Testmolekül beschrieben, bevor im Anschluss typische im Batterieelektrolyt vorkommende Lösungsmittel wie Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylencarbonat (EC) und Dimethylsulfoxid (DMSO) untersucht werden. Die im Folgenden gezeigten HREEL-Spektren wurden bei tiefen Substrattemperaturen gemessen. Zusätzlich wurde vor und nach den Experimenten XPS-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Zusätzlich wurden einige SXPS-Adsorptionsexperimente am Synchrotron Bessy bei tiefen Temperaturen durchgeführt.

Zur Identifikation der Schwingungsmoden wurden die Flüssigkeiten zusätzlich auf einer Goldoberfläche adsorbiert, um die physisorbierten Spezies zuzuordnen. Außerdem wurden Adsorptionsexperimente auf nicht-lithiierten Silizium-Proben durchgeführt, um mögliche Reaktionen des nicht-lithiierten Substrats zu untersuchen.

Die Position der HOMO- und LUMO-Niveaus der Lösemittel-Moleküle sowie die Energieniveaus von lithiiertem Silizium und Lithiumcobaltoxid gemäß den vorausgegangenen Messungen sind in Abbildung 6.1 dargestellt [32]. Hierbei wurde die Niveaus der Lösungsmittel ohne eine Korrektur durch die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Substrat übernommen. Eine solche Korrektur ergibt sich durch die Stabilisierung des Adsorbatmoleküls auf dem Substrat. Typischerweise führt dieser Relaxationsterm zu einer Verschiebung von etwa 2 eV [192].

Vergleicht man die verschiedenen Lösungsmittel untereinander, erkennt man in der Abbildung, dass sich abhängig vom verwendeten Lösungsmittel die Position der LUMO-Level ändert: Während DEC, DMC und EC ein vergleichsweise hohes LUMO-Level besitzen, liegt dieses für DMSO energetisch niedriger [32]. Die Position des LUMO-Levels ist für die Reaktivität des Elektrolyts mit dem Anodenmaterial entscheidend: Bei einem niedrigen LUMO-Level wird Elektronentransfer von der Anode ins Elektrolyt unter Reduktion des

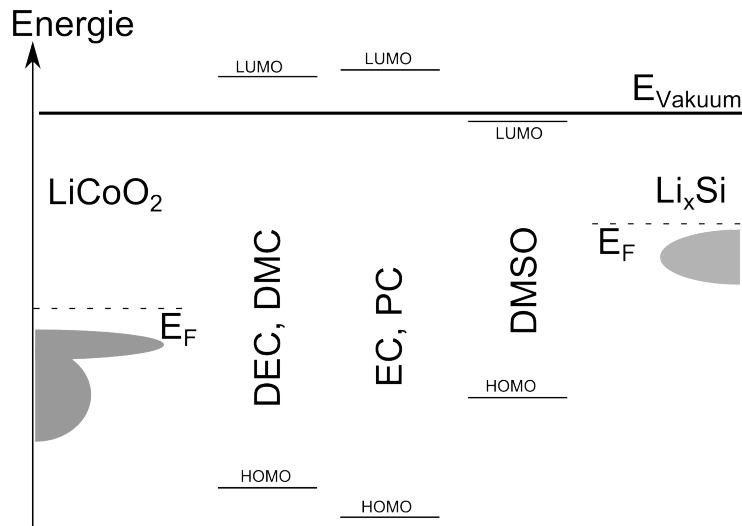


Abbildung 6.1.: Energiediagramm der in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenmaterialien sowie Elektrolyte (HOMO- und LUMO-Position der Lösungsmittel gemäß [32]).

Elektrolyten möglich. Somit wird gemäß dieser Überlegungen eine höhere Reaktivität für DMSO als für die anderen Lösungsmittel erwartet.

## 6.1. Adsorption von Wasser

Bevor im Weiteren die Adsorption verschiedener typischer Elektrolytbestandteile auf die lithiierten Siliziumproben untersucht wird, werden zunächst die Ergebnisse der Adsorption von Wasser vorgestellt. Wasser eignet sich besonders als Testmolekül, da es aufgrund seiner einfachen Struktur häufig untersucht wurde [28, 193–202]. Außerdem kann Wasser durch das Vorkommen in der Raumluft zur Bildung von Passivierungsschichten in Lithium-Ionen-Batterien beitragen und ist somit für die Untersuchung der SEI relevant.

Zunächst wurde hierzu zur Identifikation der Schwingungsmoden eine Adsorptionsmessung auf einem inerten Material durchgeführt. Hierzu wurde ein Silizium-Wafer mit Gold beschichtet und als Substrat verwendet. Um eine kohlenstofffreie Schicht zu erhalten, wurde das mit Gold beschichtete Silizium im Vakuumsystem mittels Argon-Sputtern gereinigt, bevor anschließend eine dicke Schicht Wasser adsorbiert wurde.

In Abbildung 6.2 ist die Adsorption von 100 Langmuir Wasser auf einer goldbeschichteten Oberfläche bei einer Proben temperatur von  $-180^\circ\text{C}$  gezeigt. In dem Spektrum treten vier deutlich erkennbare Emissionen bei 99 meV, 203 meV, 418 meV sowie 440 meV auf, die mit Hilfe von Literaturmessungen identifiziert werden können. Hierbei werden die Banden bei 418 meV und 440 meV gemäß der Publikation von Wang *et. al.* der symmetrischen O–H Streckschwingung bzw. asymmetrischen O–H Streckschwingung von Wasser und die Mode bei 203 meV der Scherschwingung von Wasser zugeordnet [202]. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Moden beschreibt laut Wang *et. al.* die Schwingungsbande bei 99 meV keine Schwingungsmoden von physisorbiertem Wasser, sondern die Scherschwingung von chemisorbierten O–H Gruppen auf Gold [202].

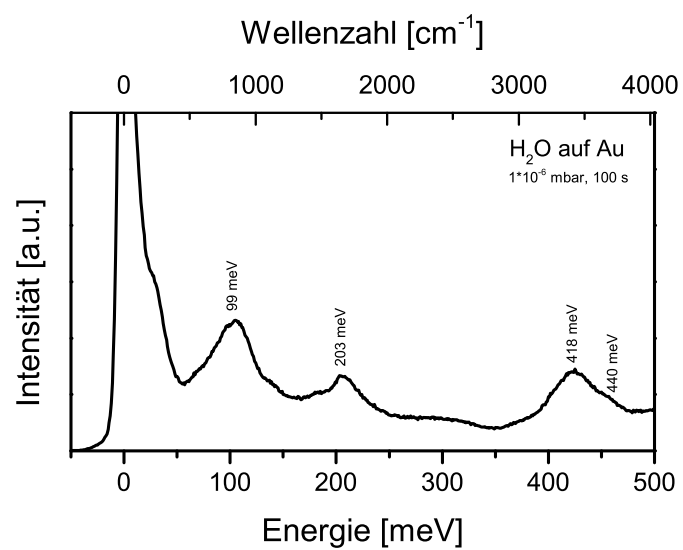


Abbildung 6.2.: HREEL-Spektrum der Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  auf Gold (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

Schwingungsenergie	Zuordnung	
99 meV	Au–O–H Scherschwingung	[202]
203 meV	$\text{H}_2\text{O}$ Scherschwingung	[202]
418 meV	O–H symmetrische Streckschwingung	[202]
440 meV	O–H asymmetrische Streckschwingung	[202]

Tabelle 6.1.: Zuordnung der Vibrationsmoden von  $\text{H}_2\text{O}$  auf Gold.

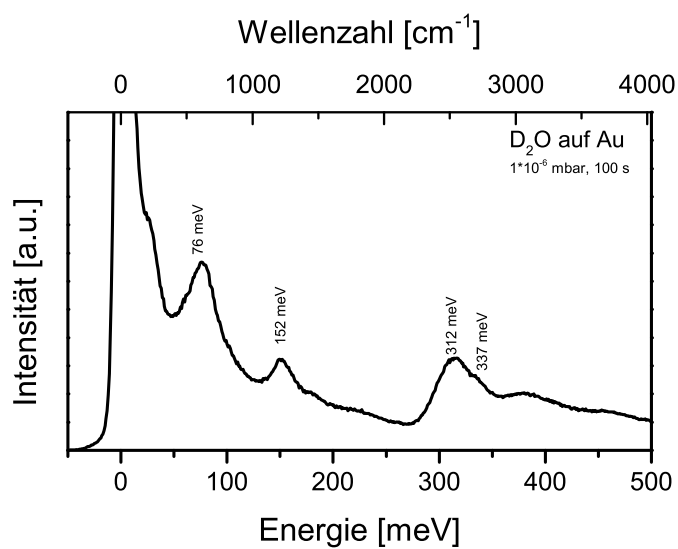


Abbildung 6.3.: HREEL-Spektrum der Adsorption von  $\text{D}_2\text{O}$  auf Gold (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

Schwingungsenergie	Zuordnung
76 meV	Au–O–D Scherschwingung [202]
152 meV	$\text{D}_2\text{O}$ Scherschwingung [202]
312 meV	O–D symmetrische Streckschwingung [202]
337 meV	O–D asymmetrische Streckschwingung [202]

Tabelle 6.2.: Zuordnung der Vibrationsmoden von  $\text{D}_2\text{O}$  auf Gold.

Um die Zuordnung zu bestätigen wurde ein analoges Experiment mit Deuteriumoxid ( $D_2O$ ) durchgeführt, bei dem die Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt sind. Hierbei führt der Isotopeneffekt zu einer Verschiebung der Banden, da sich durch die unterschiedlichen effektiven Massen unterschiedliche Schwingungsenergien ergeben:

$$E = \hbar\omega \propto \sqrt{\frac{1}{\mu}} \text{ mit } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.1)$$

So ergibt sich für die O–H Gruppe eine effektive Masse von 0,94 u, während die O–D Gruppe eine deutlich höhere effektive Masse von 1,77 u aufweist. Somit wird für Deuteriumoxid eine um 28 Prozent geringere Schwingungsenergie im Vergleich zu Wasser erwartet. Dieser Rückgang der Schwingungsenergien stimmt mit den beobachteten O–D Streckschwingungen bei 312 meV und 337 meV überein. Die beiden Scherschwingungen werden ebenfalls wie in der Literatur beschrieben bei kleineren Energien beobachtet [202]: Die Au–O–D Scherschwingung kann bei 76 meV, die  $D_2O$  Scherschwingungen bei 152 meV beobachtet werden.

Als weiteres Vorexperiment wurde die Adsorption von Wasser auf Si(111) durchgeführt. Dazu wurde das Substrat analog zur Herstellung der lithiierten Schichten mit Argon-Sputtern gereinigt, sodass nur minimale Sauerstoff- und Kohlenstoffreste auf der Oberfläche verbleiben. Mit diesen Messungen bietet sich die Möglichkeit, einen Vergleich der lithiierten Proben mit dem lithiumfreien Zustand durchzuführen. Die dazugehörigen XP- und HREEL-Spektren werden - wie alle weiteren Adsorptionsexperimente auf Silizium - in Anhang A präsentiert, sodass hier nur die Ergebnisse diskutiert werden.

Wird Wasser auf Silizium adsorbiert (siehe Abbildung A.1), so wird erst ab einer Adsorption von 8 L die Scherschwingung von Wasser bei 203 meV beobachtet. Bei den vorhergehenden Adsorptionsschritten werden stattdessen nur Moden von SiOH und SiH beobachtet. Dazu zählen die Si–OH Streckschwingung bei 106 meV und die SiO–H Streckschwingung bei 458 meV sowie die Si–H Streckschwingung bei 259 meV [104, 105]. In den Spektren zeigt sich keine Komponente, die Siliziumdioxid zugeordnet werden kann, sodass die Bildung von Siliziumdioxid als Zwischenschritt oder als Reaktionsprodukt ausgeschlossen werden kann. Die Reaktionsprodukten weist auf eine Zersetzung des Wassers in eine OH- bzw. H-Gruppe bis zu einer Bedeckung von 2 L hin, bevor es ab 8 L als intaktes Molekül physisorbiert wird. In den Spektren werden außerdem in geringem Maße Kohlenstofffremdphasen beobachtet (178 meV  $CH_3$  Scherschwingung, 367 meV  $CH_3$  Streckschwingung [87]). Nach dem anschließenden Aufwärmen auf Raumtemperatur desorbiert das physisorbierte Wasser und es verbleiben nur die chemisorbierten Spezies wie SiOH auf der Probe. Diese können für den Fall von SiOH in den XP-Spektren in Abbildung A.2 nachgewiesen werden. Die Si–H Adsorbate können dagegen nicht mit XPS detektiert werden, da Wasserstoff im XPS nicht gemessen werden kann und keine Verschiebung des Siliziumsignals durch die Adsorption auftritt, wie die Messungen der wasserstoffterminierten Oberfläche in Kapitel 4.1.1 gezeigt hat. Im O1s Spektrum wird ein deutlicher Intensitätsanstieg nach dem Experiment beobachtet. Die neu auftretende Bande bei 532,1 eV wird hierbei SiOH zugeordnet. Im Silizium-Signal werden hingegen keine Änderungen in der spektralen Form beobachtet. Mögliche

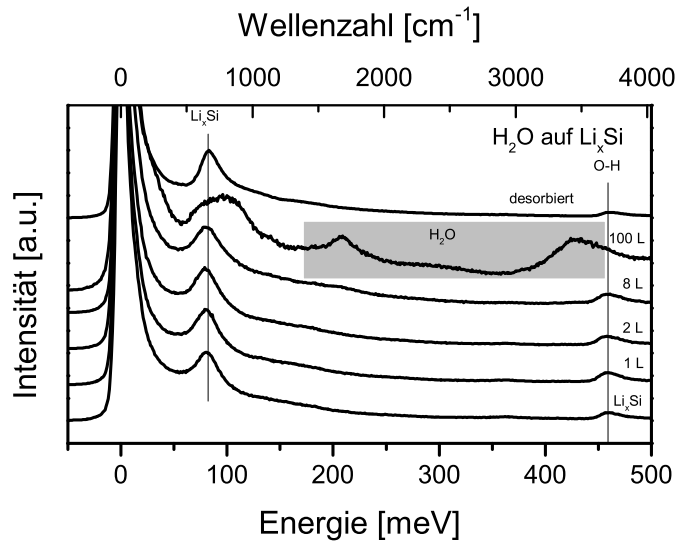


Abbildung 6.4.: HREEL-Spektren der Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  auf lithiiertem Silizium (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

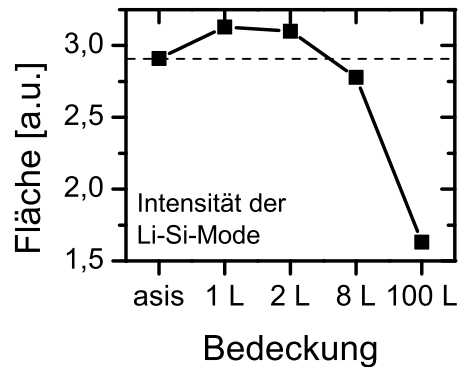


Abbildung 6.5.: Intensität der Si–Li Streckschwingungsmode.

Ursachen hierfür sind die geringe Menge an reagiertem Silizium oder eine geringe chemische Verschiebung der Emissionsbande bei der Reaktion. Weitere Reaktionsprodukte können nicht beobachtet werden, sodass von einem insgesamt sehr geringen Reaktionsumsatz ausgegangen werden kann, da die Schichtdicke der Reaktionsgrenze unter  $0,05\text{ nm}$  liegt und somit im Submonolagenbereich liegt.

Vergleichbare Messungen wurden bereits in der Literatur mit HREELS auf kristallinem Silizium mit verschiedenen Orientierungen durchgeführt. Hierbei wurden für  $\text{Si}(100)$  dieselben Zersetzungsprodukte von Wasser identifiziert. Für die  $7\times 7$  rekonstruierte  $\text{Si}(111)$  wurde dagegen eine wesentlich geringere Reaktivität beobachtet [87]. Aufgrund der Oberflächenrekonstruktion ist es denkbar, dass dort die Reaktivität von der Verfügbarkeit freier oder leicht gebundener Silizium-Bindungen limitiert wird.

Verwendet man anstelle der Siliziumprobe eine lithiierte Siliziumprobe für das Adsorptionsexperiment, werden deutlich stärkere Reaktionen beobachtet. In Abbildung 6.4 sind die HREEL-Spektren nach verschiedenen Adsorptionsschritten aufgeführt. Während des Experiments steigt die Intensität der O–H Bande an. Betrachtet man die Intensität der

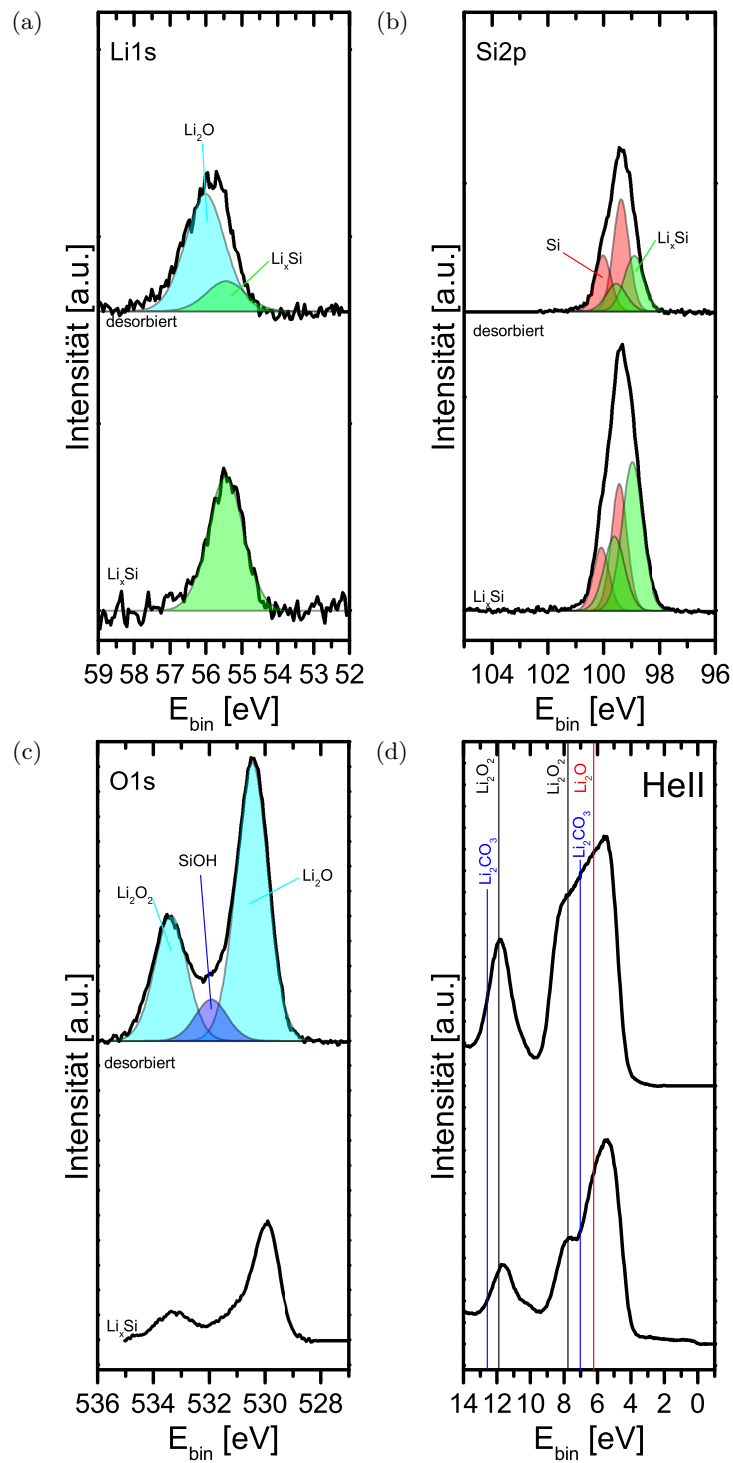
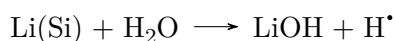


Abbildung 6.6.: XP-Spektren der Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  auf lithiertem Silizium (gemessen bei Raumtemperatur).

Si–Li Mode im Verlauf des Experiments, so wird in den ersten Adsorptionsschritten ein Anstieg der Intensität beobachtet, bevor bei hohen Bedeckungen die Intensität aufgrund der Dämpfung des Signals durch die physisorbierte Schicht zurück geht. Dieser Verlauf ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Der Anstieg nach dem ersten Adsorptionsschritt zeigt, dass es zu einer Anreicherung an Lithium durch Lithium-Transport an die Oberfläche nach der initialen Adsorption kommt. Nach dem Adsorptionsschritt von 100 L können zusätzlich die physisorbierten Komponenten (grau markiert), die bereits auf den anderen Referenzmaterialien beobachtet wurden, nachgewiesen werden. Nach der Desorption verschwinden diese wieder und es sind keine wesentlichen Unterschiede im HREEL-Spektrum im Vergleich zur reinen, lithiierten Probe zu erkennen.

Vergleicht man die XP-Spektren in Abbildung 6.6, so sind hier im Gegensatz zu der Adsorption auf der nicht-lithiierten Probe zusätzliche Signale durch chemisorbierte Komponenten zu erkennen. Es werden im Sauerstoffspektrum drei Emissionen beobachtet. Die beiden Hauptkomponenten in diesem Spektrum können anhand ihrer Position und ihres Bindungsabstandes Lithiumoxid und Lithiumperoxid zugeordnet werden (vergleiche Kapitel 5.1) [177]. Die dritte Komponente bei 532,1 eV entspricht der Position von SiOH bei der Adsorption von Wasser auf das lithiumfreie Silizium. Daher wird diese Komponente hier erneut SiOH zugeordnet. Die Bildung von  $\text{SiO}_2$  kann ausgeschlossen werden, da im HREEL-Spektrum kein Si–O–Si Signal im Bereich zwischen 139 meV und 150 meV beobachtet werden kann. Da durch die Reaktion von Lithium mit Sauerstoff gebundenes Lithium aus dem Silizium entnommen wird, kann ein Rückgang des  $\text{Li}_x\text{Si}$  Signals im Si2p Spektrum beobachtet werden. Im Li1s Spektrum wird eine deutliche Verschiebung und Verbreiterung des Signals beobachtet. Die Halbwertsbreite steigt von ursprünglich 1,15 eV auf 1,46 eV. Dies weist auf eine neue Komponente bei hohen Bindungsenergien hin. Diese liegt bei 56,0 eV und kann in Übereinstimmung mit den in Abbildung 5.1 und 5.2 gezeigten Daten hauptsächlich als Lithiumoxid identifiziert werden. Weitere Komponenten wie Peroxide und Hydroxide werden typischerweise bei höheren Bindungsenergien erwartet, können hier jedoch wegen des geringen Wirkungsquerschnittes und des geringen Anteils von Lithium nicht aufgelöst werden.

Betrachtet man die beobachteten Reaktionsprodukte, so fällt auf, dass überwiegend die Sauerstoffe des Wassers in den Reaktionsprodukten auftreten, nicht aber die Wasserstoffe. So tritt zum Beispiel keine Si–H Streckschwingung bei 259 meV auf, wie dies bei Silizium der Fall war. Es kann daher spekuliert werden, dass stattdessen Wasserstoff gebildet wird. Eine solche Reaktion ist denkbar, da lithiiertes Silizium ein ähnliches chemisches Potential wie Lithium hat, welches mit Wasser zu Wasserstoff und Lithiumhydroxid reagiert [66]. Somit ergibt sich exemplarisch folgende Reaktion:



Die Reaktionen zu Lithiumoxid und Lithiumperoxid folgen dieser Reaktion analog.

Betrachtet man die Valenzbandspektren in Abbildung 6.6, so treten nach der Adsorption zwei neue Komponenten auf. Diese befinden sich bei 7,9 eV und 11,7 eV. Diese Komponenten



werden in der Literatur Lithiumperoxid zugeordnet [47]. Aus den XP-Spektren wird neben Lithiumperoxid auch Lithiumoxid als Hauptprodukt identifiziert: Dieses wird in den UP-Spektren bei etwa 6 eV erwartet [47] und überlagert sich somit mit den Komponenten des lithiierten Siliziums, weshalb es aus den UP-Spektren nicht direkt nachgewiesen werden kann.

Somit wurden Lithiumoxid und Lithiumperoxid nur im XPS nachgewiesen. Im HREEL-Spektrum können diese nicht beobachtet werden. Im Fall von Lithiumoxid kann dies durch die sehr geringen Schwingungsenergien (kleiner 50 meV [185]) erklärt werden. Dieser Bereich wird von der elastischen Schwingung überlagert, welcher durch die polykristalline, oxidische Oberfläche gegenüber einkristallinen Metallproben verbreitert ist. Lithiumperoxid kann dagegen nicht mit infrarotaktiven Spektroskopiemethoden nachgewiesen werden, da alle Schwingungen von Lithiumperoxid nicht infrarotaktiv sind [203]. Diese Einschränkungen zeigen, dass  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  nur mit XPS nachgewiesen werden kann.

Zusammenfassend kann aus den XP-Spektren gefolgert werden, dass sich bei der Adsorption von Wasser auf lithiiertem Silizium hauptsächlich Lithiumoxid und Lithiumperoxid bildet. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass es mit HREELS nicht möglich ist, Lithiumoxid auf weniger definierten Proben nachzuweisen.

## 6.2. Adsorption von Dimethylcarbonat

Im Weiteren wurden verschiedene Bestandteile von Batterieelektrolyten untersucht, unter anderem Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat. Diese unterscheiden sich voneinander nur durch zwei zusätzliche  $\text{CH}_2$  Gruppen im Falle des Diethylcarbonats. Analog zum Vorgehen des Adsorptionsexperiments mit Wasser wurden Experimente für diese Moleküle durchgeführt. In diesem Kapitel wird hierbei zunächst auf die Adsorption von Dimethylcarbonat (DMC) eingegangen, bevor im nächsten Abschnitt die Ergebnisse der Adsorption von Diethylcarbonat vorgestellt werden.

Zur Identifikation der auftretenden Schwingungsmoden wurde zunächst DMC auf Gold adsorbiert und ein HREEL-Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Zusätzlich wurden dort die auftretenden Banden gefittet und eine Zuordnung anhand von Literaturwerten aus der Infrarotspektroskopie vorgenommen [204, 205]. Diese sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

In dem Spektrum können die verschiedenen Bindungen und Gruppen des DMC-Moleküls nachgewiesen werden. So werden bei 99 meV, 139 meV und 216 meV Moden beobachtet, welche auf eine  $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$  Gruppe hinweisen. Hierbei entspricht die erste Mode der Scherschwingung dieser Gruppe, die zweite Mode der asymmetrischen  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  Streckschwingung sowie die dritte auftretende Mode der  $\text{C}=\text{O}$  Streckschwingung.

Außerdem können Schwingungsmoden, die von den Methylgruppen stammen, beobachtet werden. Hierzu zählen die symmetrische bzw. asymmetrische  $\text{CH}_3$  Scherschwingung bei 160 meV bzw. 179 meV und die  $\text{C}-\text{H}$  Streckschwingung bei 373 meV. Des Weiteren tritt bei 119 meV die  $\text{CH}_3-\text{O}$  Streckschwingung auf.

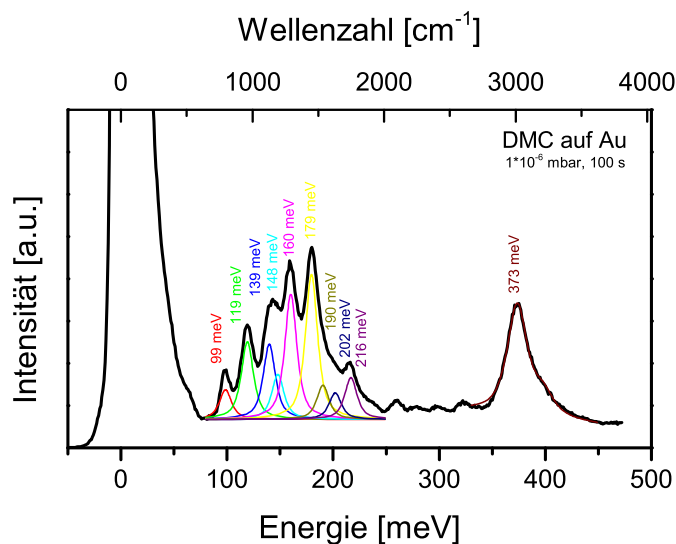


Abbildung 6.7.: HREEL-Spektrum der Adsorption von Dimethylcarbonat auf Gold (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ). Die leichten Intensitätsschwankungen im Bereich zwischen 250 meV und 350 meV kommen durch leichte Temperaturschwankungen während der Messung zustande.

Schwingungsenergie	Zuordnung	
99 meV	$\text{OCO}_2$ Scherschwingung	[204, 205]
119 meV	$\text{CH}_x\text{--O}$ Streckschwingung	[204, 205]
139 meV	asymmetrische $\text{O--C--O}$ Streckschwingung	[204, 205]
148 meV	$\text{CH}_3$ Schaukelschwingung	[204, 205]
160 meV	symmetrische $\text{CH}_3$ Scherschwingung	[204, 205]
179 meV	asymmetrische $\text{CH}_3$ Scherschwingung	[204, 205]
190 meV	symmetrische $\text{CO}_3$ Streckschwingung	[206, 207]
202 meV	asymmetrische $\text{CO}_3$ Streckschwingung	[206, 207]
216 meV	$\text{C=O}$ Streckschwingung	[204, 205]
373 meV	$\text{C--H}$ Streckschwingung	[204, 205]

Tabelle 6.3.: Zuordnung der Vibrationsmoden von Dimethylcarbonat auf Gold.

Neben den bisher beschriebenen Moden, die alle dem physisorbierten DMC zugeordnet werden konnten, treten zwei weitere Moden bei 190 meV und 202 meV auf. Diese Moden sind typisch für Carbonate, wie beispielsweise Lithiumcarbonat (vergleiche Kapitel 5.2) [188]. Da in diesem Fall jedoch kein reaktives, lithiumhaltiges Substrat vorliegt, können diese Moden nur durch die Adsorption von Carbonatgruppen an der Goldoberfläche gedeutet werden, wie bereits in der Literatur beobachtet wurde [208]. Diese Moden kommen durch die Zersetzung des Lösungsmittelmoleküls an der Goldoberfläche zustande.

Um Reaktionen an der Grenzfläche eindeutig zu einer Reaktion mit Silizium oder Lithium zuordnen zu können, wurde im Weiteren DMC auf das lithiumfreie Silizium adsorbiert. Die HREEL-Spektren dieses Experiments sind im Anhang in Abbildung A.3 gezeigt. Zwischen der Adsorption von 1 L und dem 8 L-Adsorptionsschritt treten hier keine wesentlichen Änderungen in der Signatur der Spektren gegenüber der Adsorption auf Gold auf, sodass die vorliegenden Moden überwiegend durch physisorbiertes DMC zustande gekommen sein müssen. Dies bestätigt sich ebenfalls nach der Desorption bei Raumtemperatur. Hier werden nur die bereits zu Beginn vorliegende Si–OH Streckschwingung bei 98 meV sowie kleinere Mengen an Kohlenwasserstoffen ( $\text{CH}_3$  Deformationsschwingung bei 170 meV und C–H Streckschwingung bei 360 meV) beobachtet. Eine weitere, einzelne Schwingungsmode bei 140 meV weist auf ein weiteres Reaktionsprodukt hin. Diese wird der Si–O–Si Streck-schwingung zugeordnet und beschreibt somit eine Oxidation des Siliziums. Hierfür kommt entweder eine Abspaltung von Sauerstoffatomen von DEC bei der Desorption oder die Reaktion von im DMC verbleibendem Restwasser in Frage.

Diese Beobachtungen spiegeln sich auch in den XP-Spektren in Abbildung A.4 wieder: Hier wird im Sauerstoffspektrum nach der Adsorption und Desorption eine zusätzliche Komponente bei 532,0 eV sichtbar. Aufgrund der fehlenden Intensität der OH-Streckschwingung wird diese Komponente nicht SiOH, sondern partiell oxidiertem Silizium an der Oberfläche zugeordnet. Auffällig ist, dass sowohl SiOH als auch  $\text{SiO}_x$  bei vergleichbaren Bindungsenergien auftreten. In den Siliziumspektren sind keine Unterschiede, wie die Bildung eines Satelliten bei 104 eV, welcher auf die Oxidationsstufe 4+ hindeutet, sichtbar. Dies kann jedoch insoweit begründet werden, dass die Oxidation nur in einen sehr geringen Maße stattfindet. Somit findet die Oxidation des Siliziums nur an der Oberfläche statt und nur ein sehr geringer Anteil des Siliziums besitzt die Oxidationsstufe 4+. In den Spektren wird außerdem ein minimaler Anstieg in der C1s-Emission um 285 eV beobachtet, welcher durch aliphatische Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche zustande kommt.

Aus der Kombination der beiden Messmethoden ergibt sich, dass neben der geringfügigen Oxidation des Siliziums zu Siliziumdioxid keine weiteren Reaktionen an der Oberfläche stattfinden. Alle weiteren Reaktionen, die bei der Adsorption auf lithiiertem Silizium beobachtet werden, können somit mit Reaktionen von Lithium in dieser Verbindung gebracht werden.

Die HREEL-Spektren der Adsorption auf lithiiertem Silizium sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Anders als bei der Adsorption auf Silizium kommt es zu einer stärkeren Reaktion, sodass nach der Desorption der physisorbierten Spezies noch verschiedene Komponenten erhalten bleiben. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde in Abbildung 6.9 bei allen Spektren

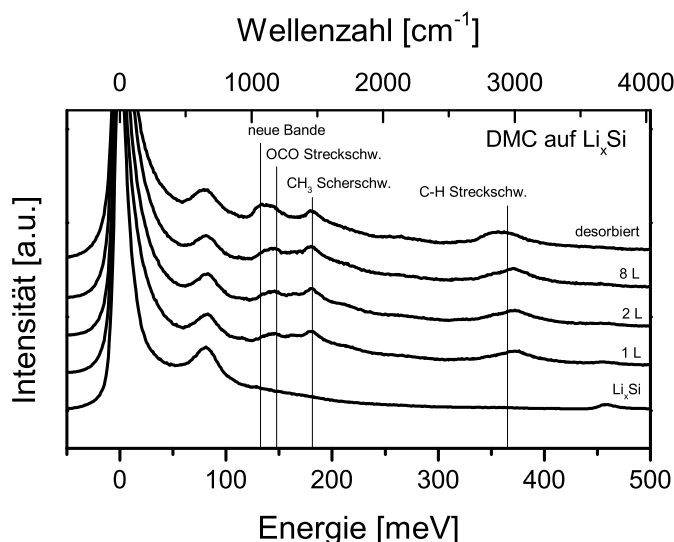


Abbildung 6.8.: HREEL-Spektren der Adsorption von DMC auf lithiiertem Silizium (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

im Bereich zwischen 50 meV und 300 meV der Untergrund abgezogen und ein Fit der Komponenten durchgeführt. Hierzu wurden - soweit möglich - die Positionen und Verhältnisse der physisorbierten Schicht auf Gold beibehalten. Unterschiede in den Positionen oder neu auftretende Komponenten weisen hierbei auf eine chemische Reaktion an der Oberfläche hin.

Hier fallen mehrere Unterschiede zum physisorbierten DMC-Spektrum auf: In den ersten zwei Adsorptionsschritten ist die Intensität der C=O Bande schwächer als erwartet. Als Ursache kommt hierfür eine präferentielle Orientierung der DMC-Moleküle infrage. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass eine Reaktion mit dem Substrat stattfindet, welche zu einer Auflösung der Doppelbindung führt. Hier ist die Reduktion des Lösungsmittels und die Oxidation des Anodenmaterials eine mögliche Ursache. Zusätzlich ist die Intensität der  $\text{CH}_3\text{-O}$  Schwingungsmode nach allen Adsorptionsschritten geringer als bei der Adsorption auf Gold. Daher ist es wahrscheinlich, dass auch an dieser Bindung eine Reaktion stattfindet.

Außerdem kann eine neue Schwingungsmode bei 260 meV beobachtet werden. Diese wurde in zahlreichen Experimenten in der Literatur der asymmetrischen Streckschwingung von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) zugeordnet [209]. Somit scheint die lithiierte Siliziumoberfläche zu einer Zersetzung oder Reaktion von DMC unter Bildung von  $\text{CO}_2$  zu führen. Wie bereits bei der Goldoberfläche beobachtet, treten auch hier zwei Moden bei 190 meV und 202 meV auf. Diese werden in diesem Fall der Bildung von Lithiumcarbonat zugeordnet.

Vergleicht man die Adsorption auf lithiiertem Silizium mit der auf Gold, fällt außerdem auf, dass eine neue, deutlich sichtbare Komponente bei 135 meV auftritt. Diese ist in Abbildung 6.9 in grau dargestellt. Diese Mode liegt nahe an der asymmetrischen O-C-O Streckschwingung oder der Si-O-Si Streckschwingung des oxidierten Siliziums. Eine Oxidation des Siliziums in diesem Ausmaß ist jedoch unwahrscheinlich, da in den XP-Spektren keine Indizien hierfür gegeben sind. Da wie bereits beschrieben die Intensität der  $\text{CH}_3\text{-O}$

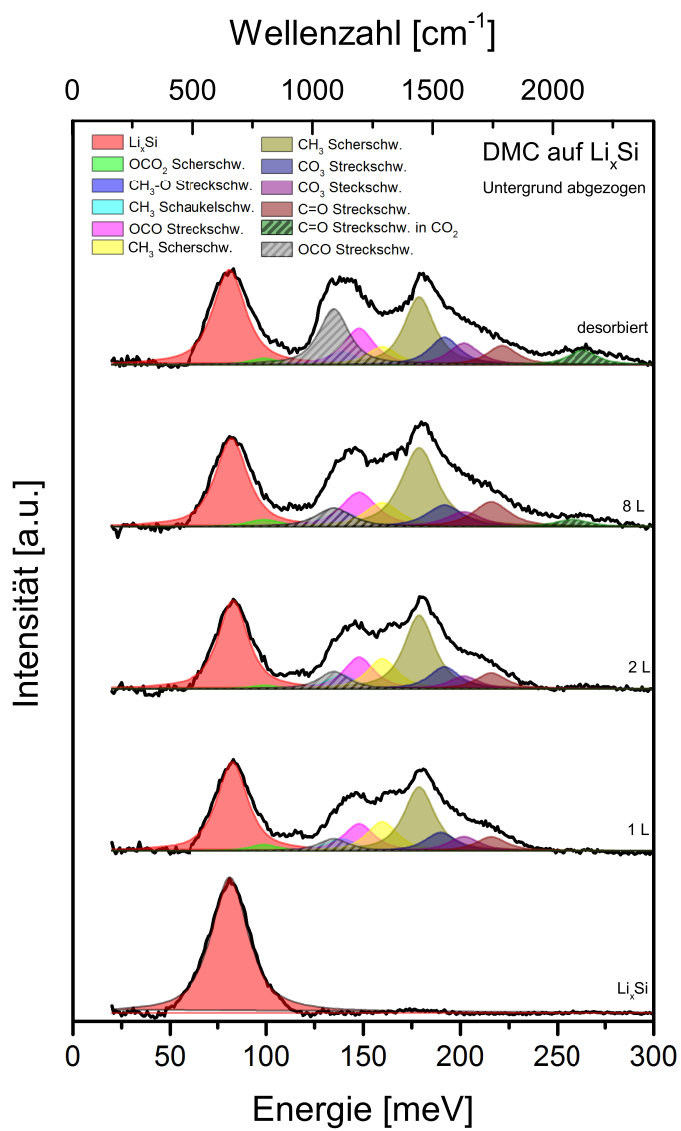


Abbildung 6.9.: Fit der HREEL-Spektren im Bereich bis 300 meV (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).  
Zusätzliche Signale aus chemisorbierten Spezies sind schraffiert.

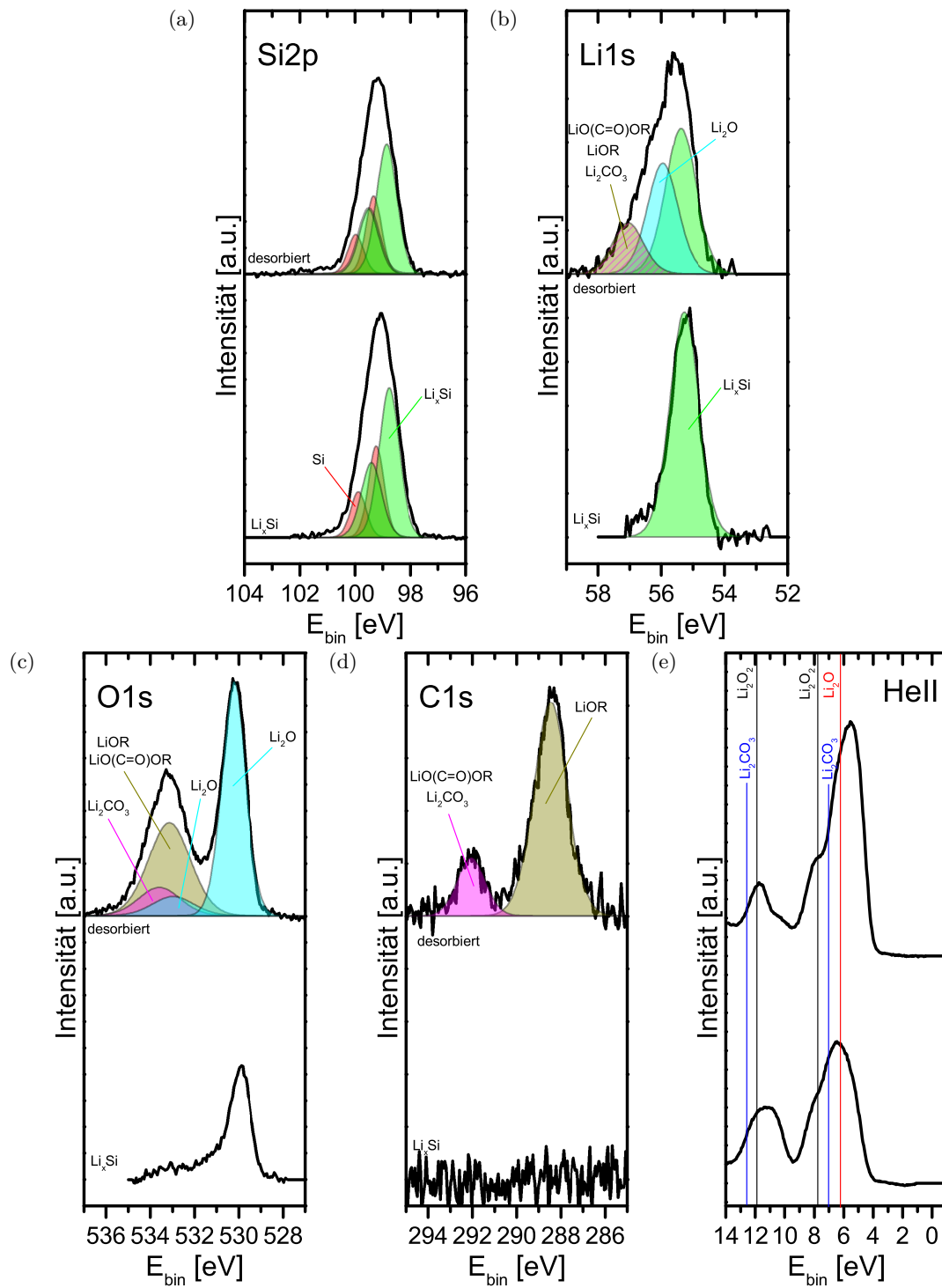


Abbildung 6.10.: XP-Spektren der Adsorption von DMC auf lithiertem Silizium (gemessen bei Raumtemperatur).

Streckschwingung zurück geht, ist es wahrscheinlich, dass die neue Schwingungsmode der asymmetrischen O–C–O Streckschwingung in einer anderen chemischen Umgebung zugeordnet werden kann. Dies wurde bereits in der Literatur bei infrarotspektroskopischen Messungen beobachtet: Dort wurde für diese Schwingung bei Dimethylcarbonat ein Energieverlust von 138-140 meV beobachtet [204, 205], während bei Lithiummethylcarbonat eine etwas geringere Schwingungsenergie von 135-137 meV gemessen wurde [210]. Da die neue Komponente bei niedrigeren Schwingungsenergien auftritt, kann spekuliert werden, dass die Verschiebung durch die Ersetzung einer Methylkette durch Lithium aus dem Substrat zustande kommt. Zur Bestätigung dieser Vermutung können die XP-Spektren hinzugezogen werden.

Beobachtet man die Substratsignale in der Spektrenserie, fällt auf, dass die Intensität durch das Experiment nicht merklich zurück geht. Dies spiegelt sich auch in den XP-Spektren des desorbierten Zustands in Abbildung 6.10 wieder, wo ebenfalls keine signifikante Veränderung im Siliziumsignal auftritt. Dies weist auf eine sehr dünne Reaktionsschicht hin. Im Sauerstoff- sowie im Kohlenstoffsignal werden bei 292,1 eV und 533,6 eV je eine Komponente (magenta in Abbildung 6.10) beobachtet, welche dem bereits im HREELS beobachteten  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zugeordnet werden kann. Außerdem wird im Kohlenstoffspektrum ein Signal bei 288,5 eV beobachtet, welcher auf einen Kohlenstoff in Sauerstoffumgebung O–C–O hinweist<sup>1</sup>. Entsprechende Komponenten werden ebenfalls im O1s Spektrum nachgewiesen (dunkelgelb). Neben den bereits aus den HREEL-Spektren bekannten chemischen Umgebungen können aus den Sauerstoffspektren zwei weitere Komponenten (hellblau) identifiziert werden, die wie bei der Adsorption von Wasser auf die Bildung von Lithiumoxid und Lithiumperoxid hinweisen. Diese sind hier die Hauptbestandteile der Grenzflächenreaktion, was sich auch in den UP-Spektren zeigt. Hier werden wie bei der Adsorption für Wasser ausschließlich Komponenten von Lithiumperoxid beobachtet. Lithiumoxid kann hier erneut durch die Überlagerung mit den Komponenten des lithiierten Siliziums nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Ausgehend von diesen Beobachtungen können mögliche Reaktionsprodukte diskutiert werden. Hierbei werden im Folgenden typischerweise zu erwartende Reaktionsprodukte bei vergleichbaren Systemen diskutiert [13]. Anhand der auftretenden Komponenten in den Spektren wird, diese Komponenten auch in der Reaktionsschicht von lithiiertem Silizium nachzuweisen.

- $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$

Lithiumoxid und Lithiumperoxid werden bei der SEI-Bildung hauptsächlich durch Kontakt mit Sauerstoff aus der Luft in Verbindung gebracht [13]. Dennoch kann hier trotz der Abwesenheit von Luft die Bildung von Lithiumoxid in den XP-Spektren als Hauptreaktionsprodukt beobachtet werden. Der benötigte Sauerstoff für die Reaktion muss daher aus dem DMC-Molekül stammen. Hierfür ist eine Reaktion des doppelt

---

<sup>1</sup>Typischerweise werden C–O Bindungen zwischen 285,5 eV und 286,0 eV beobachtet [24]. Auf Grund der Bildung von nichtleitenden Lithiumoxiden wird jedoch hier (wie auch in den nachfolgenden Experimenten auf lithiiertem Silizium) eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien beobachtet, die durch die Aufladung der Probe bedingt ist.

gebundene Sauerstoffs von DMC wahrscheinlich. Dies bestätigt auch die C=O Bande im HREEL-Spektrum, deren Intensität im Vergleich zu den Vorexperimente auf Gold verringert ist.

- $\text{CO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

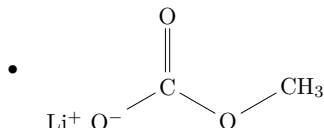
Die Bildung von Lithiumcarbonat wird verstärkt mit dem Altern einer Batterie beobachtet, typischerweise aber nicht in nennenswertem Maße während des ersten Elektrolytkontakts. Dennoch weisen die Banden bei 190 meV und 202 meV sowie die Signale bei 292,1 eV und 533,6 eV eindeutig auf die Bildung von Lithiumcarbonat hin. Zusätzlich kann im HREEL-Spektrum die Bande von Kohlenstoffdioxid identifiziert werden, was auf eine Zersetzung des  $\text{CO}_2$  hinweist. Das  $\text{CO}_2$ -Molekül ist ein Intermediat, aus dem zusammen mit Lithium aus dem Anodenmaterial Lithiumcarbonat gebildet werden kann:



Diese Reaktion wurde bereits in der Literatur beobachtet [211] und ist aus thermodynamischer Sicht ebenfalls möglich:

$$\Delta H_f = -1216 \text{ kJ/mol} - (-394 \text{ kJ/mol} - 599 \text{ kJ/mol}) < 0 \quad (6.3)$$

Weitere bei der Zersetzungsreaktion entstehende Produkte konnten nicht identifiziert werden, wahrscheinlich ist jedoch die Bildung eines Ethers, da dieser in den XP-Spektren an energetisch ähnlichen Positionen erwartet wird.



Semicarbonate wie Lithiummethylcarbonat sind häufig auftretende Reaktionsprodukte in der SEI [13]. Diese können durch die Abspaltung einer Kohlenstoffgruppe in Kontakt mit Lithium gebildet werden. Eine solche Reaktion führt in den HREEL-Spektren zu einem Rückgang der Intensität der  $\text{CH}_3\text{--O}$  Bande und einer Verschiebung der  $\text{O--C--O}$  Schwingungsmode, wie bereits oben diskutiert. Da beide Effekte in den Spektren beobachtet werden können, tritt Lithiummethylcarbonat beim Kontakt von DMC mit lithiiertem Silizium ebenfalls auf. Im C1s- und O1s-Spektrum kann Lithiummethylcarbonat dagegen nicht eindeutig identifiziert werden, da dieses mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und LiOR überlagert. Da für dieses Produkt im Kohlenstoffspektrum jedoch zwei Komponenten im Verhältnis 1:1 erwartet werden, sich die Intensitäten der beiden Komponenten bei 287,5 eV und 292,1 eV aber deutlich unterscheiden, kann der Anteil von Lithiummethylcarbonat nur sehr gering sein.

- LiOR

Außerdem können Lithiumalkoxide gebildet werden [24]. Betrachtet man Referenzmessungen mit der XPS können diese bei 55,2 eV im Li1s-Spektrum, 530,8 eV im O1s-Spektrum und 287,5 eV im C1s-Spektrum beobachtet werden [24]. Unter Berücksichtigung der Aufladungseffekte kann dieses Reaktionsprodukt die verbleibende Emission im C1s-Spektrum bei 288,5 eV (dunkelgelb) erklären. Im Sauerstoff- und



Lithiumspektrum überlagern die Komponenten mit denen des Semicarbonats und von Lithiumcarbonat. Unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse ist es jedoch wahrscheinlich, dass auch in diesen Bereichen in größeren Mengen Lithiummethoxid vorhanden ist, da die Intensität der C–O Kohlenstoffkomponente deutlich stärker als die Carbonatkomponente ist.

### 6.3. Adsorption von Diethylcarbonat

Neben Dimethylcarbonat wurde auch Diethylcarbonat auf lithiiertes Silizium adsorbiert. Dieses unterscheidet sich nur durch zwei Ethylgruppen anstelle der zwei Methylgruppen. Wieder wurde zunächst ein Referenzspektrum auf Gold aufgenommen, um die physisorbierten Phasen zu detektieren.

Da sich die DMC- und DEC-Moleküle kaum unterscheiden, sind viele der in Abbildung 6.11 beobachteten Schwingungsmoden identisch zu denen von DMC. Es werden allerdings drei neue Vibrationen beobachtet, die durch die zusätzlichen Kohlenstoffatome zustande kommen. Hierzu zählt die C–C Streckschwingung bei 108 meV, die CH<sub>2</sub> Scherschwingung bei 167 meV sowie die C–C–O Streckschwingung bei 129 meV. Letztere kommt als symmetrische und asymmetrische Streckschwingung vor, was mittels Infrarot-Spektroskopie beobachtet werden konnte [205]. Durch den geringen Abstand von unter 3 meV und die im Vergleich zur Infrarot-Spektroskopie schlechtere Auflösung im HREELS konnten diese Moden hier jedoch nicht unterschieden werden und werden im Folgenden als eine Komponente gefittet. Wie im Falle von DMC wird auch bei DEC die Adsorption von Carbonat auf Gold (190 meV und 202 meV) beobachtet.

Wird DEC auf gesputtertes Silizium adsorbiert, erhält man analoge Ergebnisse wie für DMC: So wird in den HREEL-Spektren in Abbildung A.5 vorrangig die Physisorption von DEC auf Gold beobachtet. Nach der Desorption verbleiben nur die Substratmoden, Moden die auf die Bildung von SiO<sub>x</sub> hinweisen sowie Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche. Dies bestätigt sich auch in den XP-Spektren in Abbildung A.6, welche nur einen Zuwachs im O1s-Spektrum (durch die Bildung von SiO<sub>2</sub>) und eine minimale Intensitätssteigerung in den C1s-Spektren zeigen.

Bei der Adsorption von DEC auf lithiiertem Silizium werden in den HREEL-Spektren Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede zu der Adsorption von DMC beobachtet, wie den Spektren in Abbildung 6.12 und 6.13 entnommen werden kann. Analog zum Adsorptionsexperiment mit DMC wird für DEC eine geringere Intensität der C=O Streckschwingungsmode beobachtet. Nach der Desorption ist diese Bande nur noch sehr schwach sichtbar. Außerdem ist hier die Intensität der CH<sub>x</sub>–O Streckschwingung gegenüber der Physisorption auf Gold reduziert. Diese Änderungen in den Spektren werden in Übereinstimmung mit den vorherigen Resultaten der Auflösung der C=O bzw. O–CC Bindungen zugewiesen.

Bei der Adsorption von DEC auf lithiiertem Silizium wird zudem gegenüber den Spektren auf Gold eine neue Bande bei 135 meV beobachtet. Diese konnte bereits bei der Adsorption von DMC beobachtet werden. Wie bei DMC wird diese Bande der O–C–O Streckschwingung zugeordnet, bei der die benachbarte Kohlenstoffkette durch Lithium ersetzt ist.

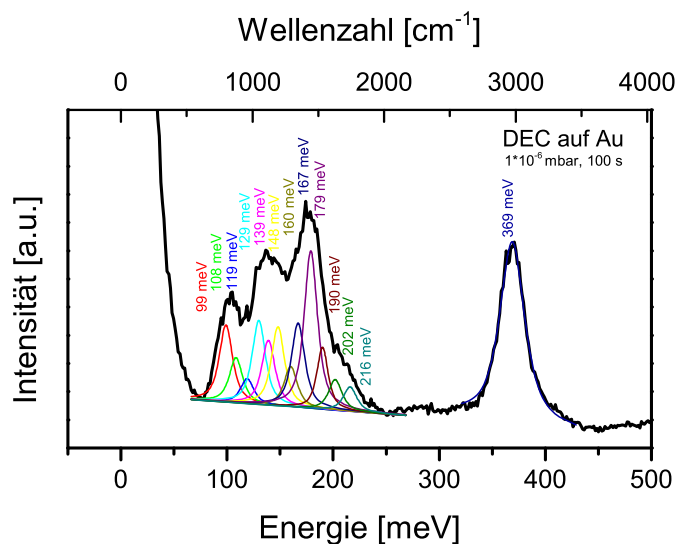


Abbildung 6.11.: HREEL-Spektrum der Adsorption von Diethylcarbonat auf Gold (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

Schwingungsenergie	Zuordnung	
99 meV	$\text{OCO}_2$ Scherschwingung	[205]
108 meV	C–C Streckschwingung	[205]
119 meV	$\text{CH}_x\text{--O}$ Streckschwingung	[205]
129 meV	C–C–O Streckschwingung	[205]
139 meV	asymmetrische O–C–O Streckschwingung	[205]
148 meV	$\text{CH}_3$ Schaukelschwingung	[205]
160 meV	symmetrische $\text{CH}_3$ Scherschwingung	[205]
167 meV	$\text{CH}_2$ Scherschwingung	[205]
179 meV	asymmetrische $\text{CH}_3$ Scherschwingung	[205]
190 meV	symmetrische $\text{CO}_3$ Streckschwingung	[206, 207]
202 meV	asymmetrische $\text{CO}_3$ Streckschwingung	[206, 207]
216 meV	C=O Streckschwingung	[205]
373 meV	C–H Streckschwingung	[205]

Tabelle 6.4.: Zuordnung der Vibrationsmoden von Diethylcarbonat auf Gold.

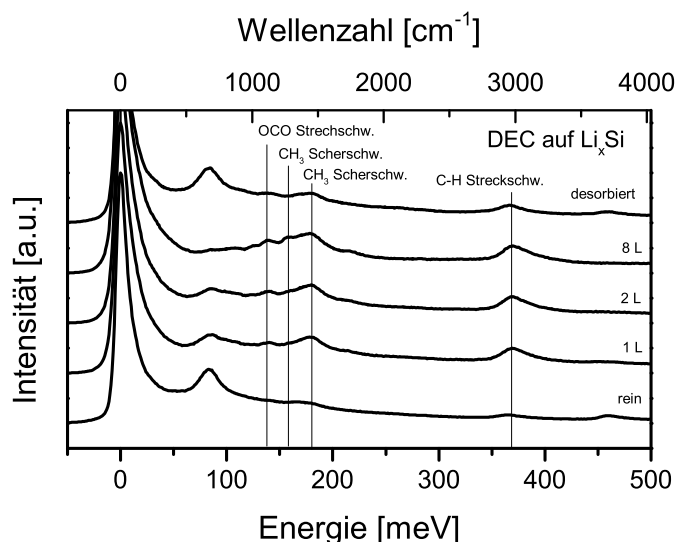


Abbildung 6.12.: HREEL-Spektren der Adsorption von DEC auf lithiiertem Silizium (gemessen bei  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Dagegen unterscheiden sich die Spektren gegenüber der Adsorption von DMC dadurch, dass es keine Schwingungsmoden bei 190 meV und 202 meV gibt, welche charakteristisch für eine Carbonatgruppe sind. Diese konnten bei den Experimenten von DEC auf Gold, DMC auf Gold und DMC auf  $\text{Li}_x\text{Si}$  beobachtet werden, treten hier aber nicht auf. Außerdem wird keine Bildung von  $\text{CO}_2$  (260 meV) beobachtet. Wie bei der Adsorption von DMC scheint auch für DEC die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Lithium der hauptsächliche Reaktionspfad für die Bildung von Lithiumcarbonat zu sein. Da hier jedoch anders als für DMC keine Zersetzung des Lösungsmittels unter Bildung von Kohlenstoffdioxid stattfindet, kann keine weitere Reaktion zu Lithiumcarbonat erfolgen.

Ein weiterer Unterschied kann auch bei der Intensität der Li–Si Vibrationsmode beobachtet werden. Während diese bei der Adsorption von DMC nur leicht zurückging und bei der Adsorption von Wasser während der ersten Adsorptionsschritte sogar leicht anstieg, wird hier ein deutlich stärkerer Intensitätsrückgang beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass deutlich mehr Lithium aus dem Substrat in die Reaktionsschicht transferiert wird und sich bei diesem Experiment eine dickere SEI-Schicht ausbildet. Dies zeigt sich auch in den XP-Spektren in Abbildung 6.14. Dort wird nach dem Adsorptionsexperiment eine Reduktion der Signalintensitäten des lithiierten Siliziumsignals (grün) im  $\text{Si}2\text{p}$ -Spektrum beobachtet. Außerdem wird hier ein deutlich stärkeres Signal im Sauerstoffspektrum beobachtet, welches erneut hauptsächlich auf  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  zurückgeführt werden kann.

Somit kommen analog zu den Experimenten mit DMC folgende Reaktionsprodukte in Betracht:

- $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$

Wie bei DMC können im  $\text{O}1\text{s}$ -Spektrum die Komponenten bei 530,5 eV und 533,2 eV Lithiumoxid und Lithiumperoxid (beide hellblau) beobachtet werden. Diese Komponenten machen auch die Hauptbestandteile des UP-Spektrums aus. Die Menge an gebildetem Lithiumoxid ist wesentlich höher als bei DMC. Das hierfür benötigte

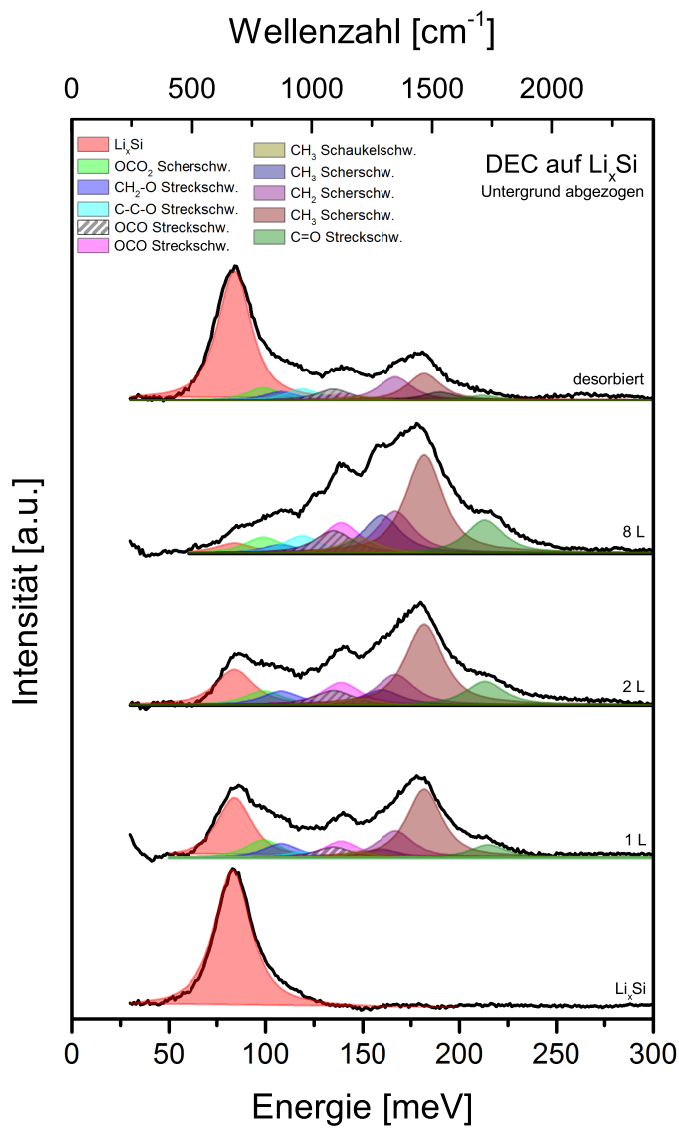


Abbildung 6.13.: Fit der HREEL-Spektren im Bereich bis 300 meV (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).  
Zusätzliche Signale aus chemisorbierten Spezies sind schraffiert.

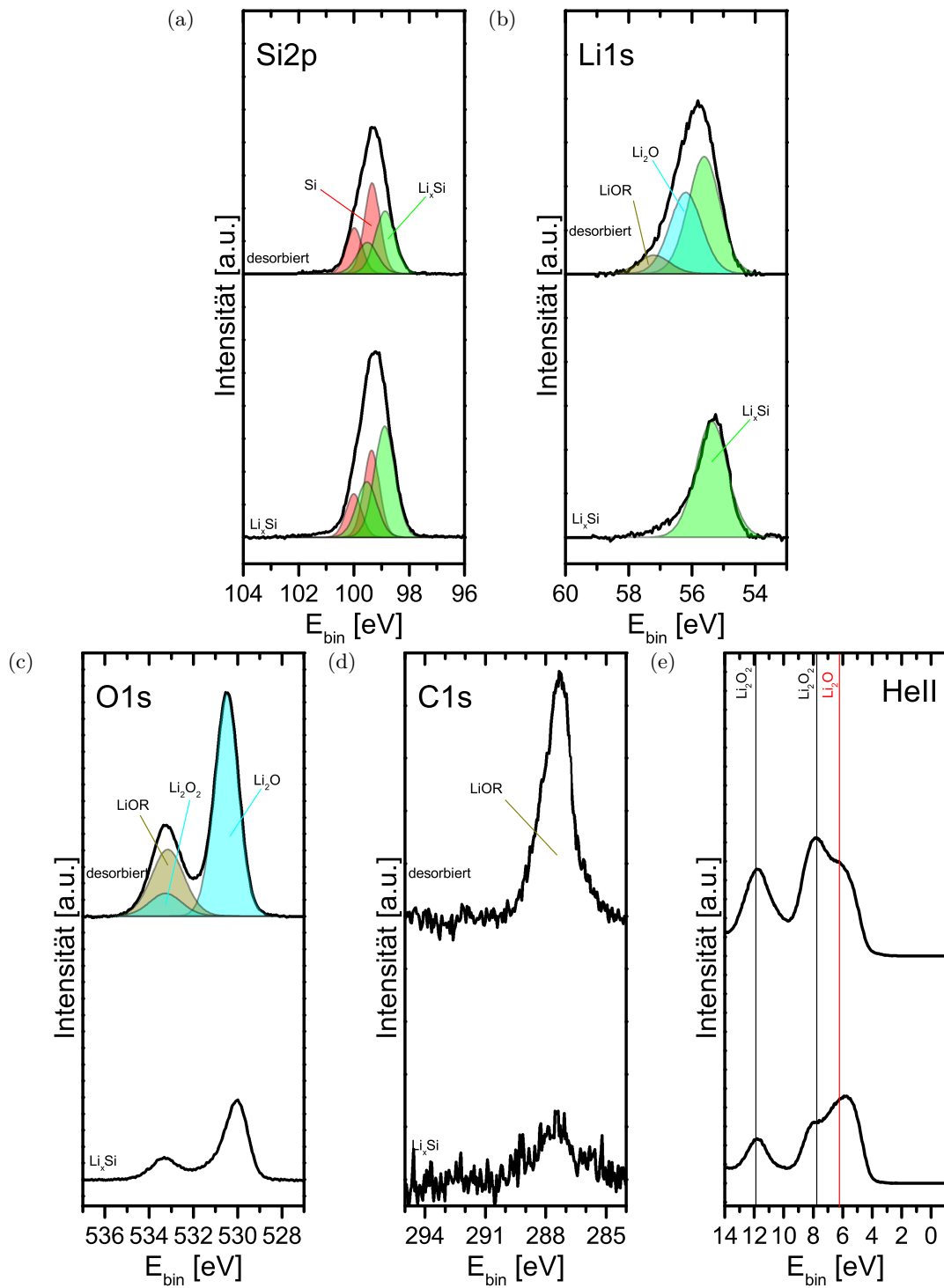
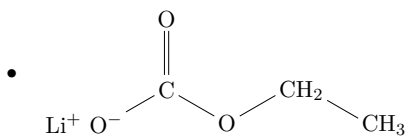


Abbildung 6.14.: XP-Spektren der Adsorption von DEC auf lithiiertem Silizium (gemessen bei Raumtemperatur).

Lithium stammt aus dem lithiierten Substratmaterial, dessen Intensität nach der Adsorption deutlich zurückgeht. Der benötigte Sauerstoff kann durch das Auflösen der C=O Bindung in DEC freiwerden, was in Einklang mit dem Rückgang der entsprechenden Bande im HREEL-Spektrum steht.



Wie für DMC konnte hier ebenfalls ein Rückgang der  $\text{CH}_x\text{--O}$  Streckschwingung beobachtet werden. Dies deutet auf die Bildung eines Semicarbonats hin. Dieses kann jedoch wegen Überlagerungen nicht eindeutig in den XPS-Spektren nachgewiesen werden. Analog zur Argumentation bei DMC muss auch hier der Anteil dieses Produktes sehr gering sein.

- LiOR

Wie bei den Messungen mit DMC tritt hier die dunkelgelbe Komponente im C1s-Spektrum bei 287,4 eV auf. Auch hier lässt sich diese durch die Bildung eines Lithiumalkoxids, hier Lithimethoxid, begründen.

- $\text{CO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Im Unterschied zu den Adsorptionsexperimenten mit DMC findet keine Zersetzung der Moleküle zu  $\text{CO}_2$  statt. Ebenso kann keine Bildung von Lithiumcarbonat beobachtet werden. Dies bestätigt die Argumentation, dass sich Lithiumcarbonat maßgeblich durch die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Lithium bildet (vgl. Adsorption von DMC).

## 6.4. Vergleichsmessungen von Diethylcarbonat auf Lithiumfolie

Zum Vergleich der Ergebnisse von lithiiertem Silizium mit reinen Lithiumanoden wurde ein Grenzflächenexperiment am Synchrotron Bessy II durchgeführt. Hierbei wurde schrittweise DEC auf eine per Argon-Sputtern behandelte Lithiumfolie aufgebracht. Die Spektren dieses Experiments sind in Abbildung 6.15 gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden Aufladungseffekte durch das Anpassen der Bindungsenergien auf 285 eV für den aliphatischen Kohlenstoff, 531 eV für  $\text{Li}_2\text{O}$  und 55 eV für metallisches Lithium korrigiert.

Durch das Sputtern der Lithiumfolie konnten größere Mengen an Sauerstoff und Kohlenstoff entfernt werden. Wegen der hohen Oberflächensensitivität der Messungen konnten diese jedoch nicht vollständig entfernt werden, wie in den entsprechenden Spektren der Lithiumfolie zu erkennen ist. Zu den Komponenten, die auf der Probe verbleiben zählen Lithiumcarbid (281,7 eV, schwarz), die beim Sputtern an der Probenoberfläche entstehen, sowie Lithiumoxid und Lithiumperoxid (530,9 eV und 533,4 eV, hellblau).

Mit steigender Bedeckung an DEC wird zunächst die Bildung einer Reaktionsschicht beobachtet, bevor Physisorption von DEC auftritt (orangefarbene Emissionen)<sup>2</sup>. Im Folgenden werden die Produkte der Reaktionsschicht beschrieben und mit den Messungen auf lithiiertem Silizium verglichen:

<sup>2</sup>Eine detaillierte Beschreibung der Banden physisorbierter Spezies befindet sich in Kapitel 7.4.

In den Kohlenstoffspektren können zwei Komponenten, die durch Chemisorption zustande kommen, beobachtet werden. Eine der Komponenten befindet sich in direkter Umgebung des aliphatischen Kohlenstoffs (rot) und wird daher der Bildung von Alkanen zugeordnet. Anders als in den Spektren auf lithiiertem Silizium kann diese Komponente auch nach der Desorption deutlich beobachtet werden. Vermutlich kann dies mit der höheren Oberflächen-sensitivität durch die Synchrotronmessung in diesem Experiment begründet werden. Eine weitere Komponente tritt bei 287,7 eV auf (gelb). Diese Emission kann in Übereinstimmung mit den vorherigen Experimenten mit der Bildung von LiOR in Verbindung gebracht werden. Die entsprechende Komponente dieses Moleküls ist im Sauerstoffspektrum bei 535,3 eV zu finden (ebenfalls gelb). Neben der Reaktion des DEC mit Lithium tritt in diesen Spektren ein deutlicher Zuwachs der Lithiumperoxid-Komponente bei 533,4 eV auf, der auf die Reduktion des Lösungsmittels hinweist.

Somit entsprechen die Reaktionsprodukte bei der Adsorption von DEC auf Lithium denen von lithiiertem Silizium. Über die Ausprägung der unterschiedlichen Komponenten bei den verschiedenen Anodenmaterialien kann jedoch keine Aussage getroffen werden, da die Spektren mit verschiedenen Anregungsenergien vermessen wurden.

Aus den Daten können zudem weitere Informationen über die Bandstruktur an der Grenzfläche gewonnen werden. Diese werden zu einem späteren Zeitpunkt im Rahmen der Bandanpassung LiCoO<sub>2</sub>-DEC-Li diskutiert (Kapitel 9).

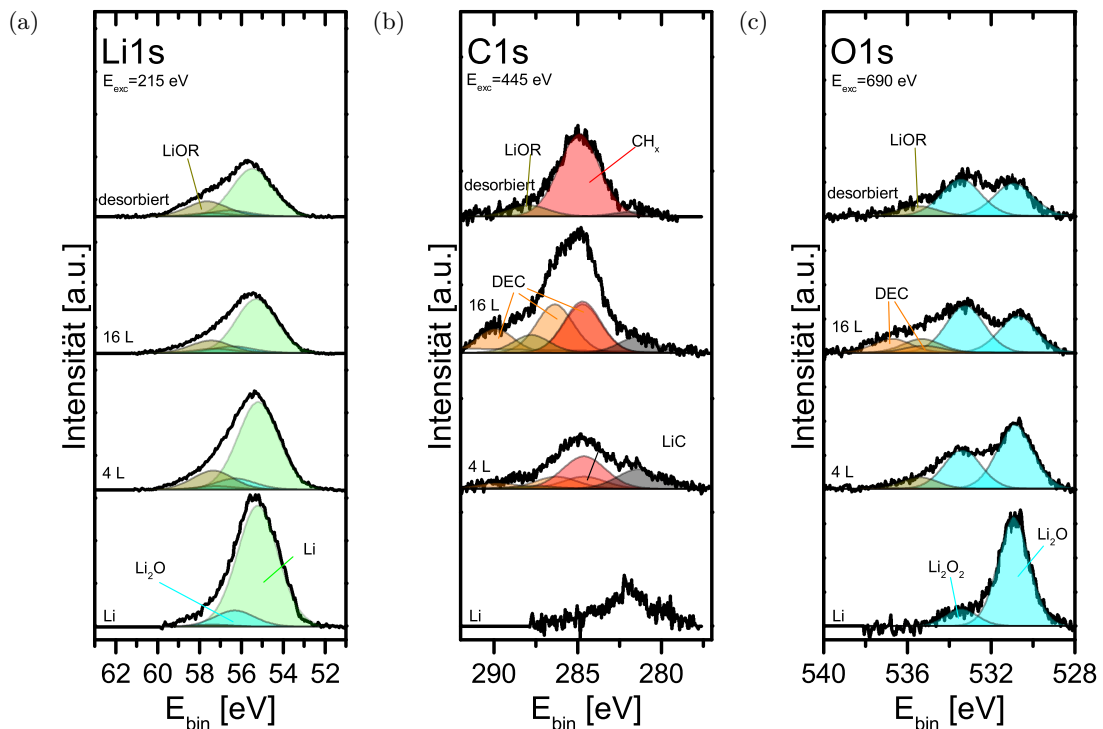


Abbildung 6.15.: XP-Spektren der Adsorption von DEC auf Lithiumfolie (gemessen bei  $-180^{\circ}\text{C}$ ).

## 6.5. Adsorption von Ethylencarbonat

Neben den linearen Carbonaten sind auch zyklische Carbonate wie Ethylencarbonat (EC) typische Lösungsmittelbestandteile des Elektrolyten in Lithium-Ionen-Batterien. Zyklische Carbonate besitzen in vielen Punkten für den Batteriebetrieb bessere Eigenschaften als lineare Carbonate, allerdings sind diese bei Raumtemperatur nicht flüssig und können daher nicht allein als Elektrolyt-Lösungsmittel verwendet werden. Der typische Schmelzpunkt von  $35^\circ\text{C}$  bis  $38^\circ\text{C}$  stellte auch für den Adsorptionsvorgang ein Problem dar, da nur Flüssigkeiten mit einem Feindosierventil dosiert werden können. Daher wurde für dieses Experiment der Glasschenkel sowie die Zuleitung zum Feindosierventil mittels eines Heizdrahtes auf etwa  $50^\circ\text{C}$  geheizt, wodurch das Ethylencarbonat flüssig wurde und eine ausreichende Verdampfungsrate gewährleistet war.

XPS-Messungen von diesem Lösungsmitteln wurden in der Literatur zum Beispiel auf Cu(111) durchgeführt [31]. Hier wurden bei 80 K nur die Komponenten von physisorbiertem EC beobachtet. Mit dem Erhöhen der Temperatur wurden Zersetzungsprodukte beobachtet. Im Kohlenstoffspektrum treten C=O Gruppen (grün), C–O–C Gruppen (orange), C–C Gruppen (rot) und Carbide (grau) auf. Im Sauerstoffspektrum werden C=O und C–O–C Gruppen (grün) sowie auf Cu(111) adsorbierter Sauerstoff (pink) beobachtet [31].

Da bei diesen Messungen für jede Temperatur nur eine Messung vorliegt, kann nicht oder nur schwer auf einen Reaktionsmechanismus geschlossen werden. Die im Folgenden gezeigten Grenzflächenexperimente bieten gegenüber diesen Messungen den Vorteil, dass das Verhältnis der spektralen Flächen während des Experiments verglichen werden können und so die Reaktionsprodukte identifiziert werden können.

Wie bei den anderen Lösungsmitteln in den vorherigen Abschnitten wurde auch für Ethylencarbonat eine Adsorption auf Gold durchgeführt, um die physisorbierten Moden zu identifizieren. Anders als bei den vorherigen Lösungsmitteln konnte im Vergleich mit der Literatur keine Übereinstimmung gefunden werden. Vielmehr zeigte sich, dass es bei der Adsorption auf Gold zu einer starken Zersetzung kommt. Indizien hierfür sind zahlreiche  $\text{CH}_3$  Schwingungsmoden sowie die  $\text{CH}_x\text{--O}$  Streckschwingung (124 meV) oder die asymmetrische O–C–O Scherschwingung (138 meV), welche aufgrund der chemischen Zusammensetzung und der Einschränkung der Schwingungsmoden durch die Ringform des Moleküls für physisorbierte Spezies nicht erwartet werden. Somit scheint Gold für die Physisorption von Ethylencarbonat kein geeignetes Substratmaterial zu sein.

Um dennoch eine geeignete Signatur des physisorbierten EC zu erhalten, wurde ein Differenzspektrum zwischen den beiden höchsten Adsorptionsschritten bei der Adsorption auf Silizium verwendet: Zur Bestimmung der physisorbierten Spezies wurde vom 2 L und vom 8 L-Schritt der Untergrund abgezogen und ein Differenzspektrum erstellt. Diese Spektren sind in Abbildung 6.16 dargestellt.

Aus dem Differenzspektrum ergeben sich mehrere Moden, die mit den in der Literatur angegebenen Schwingungen von EC übereinstimmen. Für die Ringstruktur von EC wurden in der Literatur zwei Streckschwingungen des Gesamtmoleküls bei 135 meV und 147 meV beobachtet [31, 214]. Diese Komponenten werden in einem vergleichbaren Intensitätsverhältnis



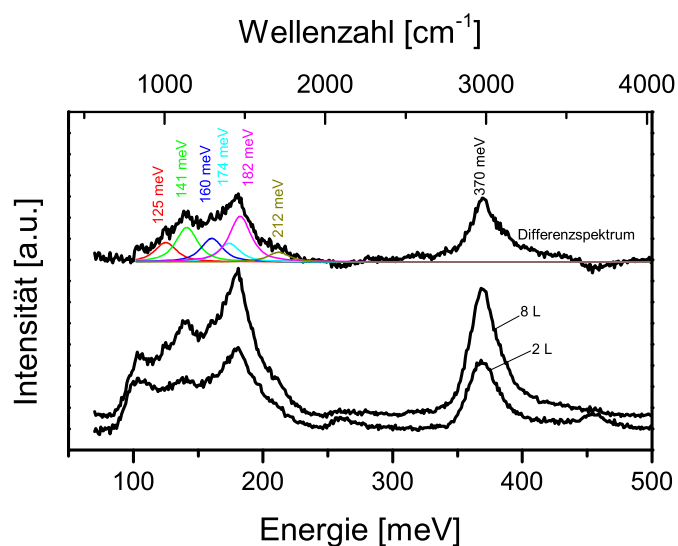


Abbildung 6.16.: HREEL-Differenzspektrum der Adsorption von Ethylencarbonat auf Silizium (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

Schwingungsenergie	Zuordnung	
125 meV	Ringstreckschwingungen	[31, 212, 213]
141 meV	Ringstreckschwingungen	[31, 212, 213]
160 meV	CH <sub>2</sub> Wippschwingung (außer Phase)	[31, 212, 213]
174 meV	CH <sub>2</sub> Wippschwingung (in Phase)	[31, 212, 213]
182 meV	CH <sub>2</sub> Scherschwingung	[31, 212, 213]
212 meV	C=O Streckschwingung	[31, 212, 213]
370 meV	C-H Streckschwingung	[213]

Tabelle 6.5.: Zuordnung der Vibrationsmoden von Ethylencarbonat.

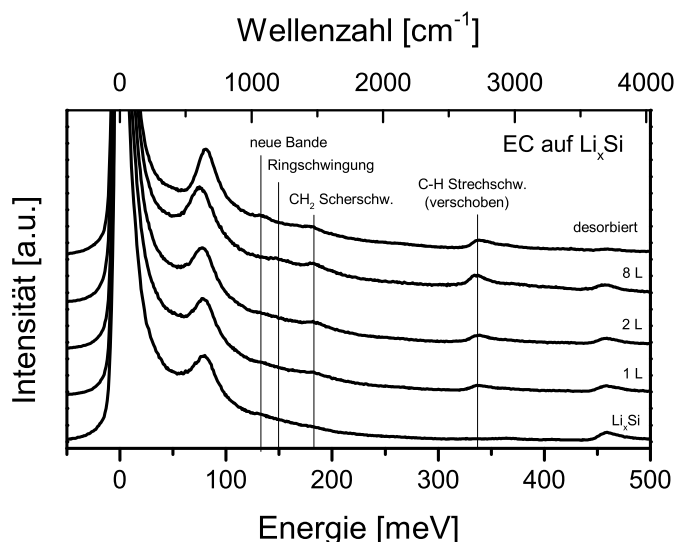


Abbildung 6.17.: HREEL-Spektren der Adsorption von EC auf lithiiertem Silizium (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

im Differenzspektrum bei 125 meV und 141 meV nachgewiesen. Neben den Schwingungen des Gesamtmoleküls können außerdem weitere Schwingungen beobachtet werden. Hierzu zählen unter anderem die C=O Streckschwingung bei 212 meV, sowie die  $\text{CH}_2$  Scherschwingung bei 182 meV und die C–H Streckschwingung bei 370 meV.  $\text{CH}_2$  Wippschwingungen werden bei 160 meV und 174 meV beobachtet. Diese unterscheiden sich durch ihre Phasenbeziehung zum benachbarten Kohlenstoffatom: Die Mode bei 174 meV beschreibt hierbei eine Wippschwingung, bei der die Schwingung an beiden Molekülen in Phase sind, während bei der Mode bei 160 meV die Schwingungen außer Phase sind [213].

Bei der Adsorption von Ethylencarbonat auf Silizium (Abbildung A.7) werden keine wesentlichen chemischen Reaktionen beobachtet. So wird während der Adsorption ein gleichmäßiger Anstieg aller physisorbierten Komponenten beobachtet. Nach der Desorption verbleiben im Vergleich zu den bisher betrachteten Lösungsmitteln größere Mengen des Ethylencarbonats an der Oberfläche. Möglich ist, dass es durch den höheren Schmelzpunkt zu einer langsameren Desorption kommt. Diese Beobachtungen decken sich mit der Desorption von EC auf  $\text{LiCoO}_2$ , die mittels XPS beobachtet werden konnte [215].

Die zu dieser Probe gehörenden XP-Spektren sind in Abbildung A.8 gezeigt. Hier wird nach der Desorption weder im  $\text{Si}2\text{p}$  noch im  $\text{O}1\text{s}$  eine merkliche Änderung beobachtet. Lediglich im Kohlenstoffsignal kann eine Änderung beobachtet werden. Dort tritt bei 284,8 eV eine Komponente auf, die aliphatischen Kohlenwasserstoffverbindungen zugeordnet werden kann. Im Vergleich zur Gesamtintensität macht der Kohlenstoff hier nur drei Prozent aus. Dies steht im Widerspruch zu den starken Signalen im HREELS nach der Desorption. Dies deutet darauf hin, dass es zu einer weiteren Desorption zwischen den beiden Messungen gekommen sein könnte. Da in den XP-Spektren nur minimale Änderungen auftreten und in den HREEL-Spektren fast keine Abweichung vom Verhältnis von physisorbiertem EC auftritt, kann ausgeschlossen werden, dass es zu einer Chemisorption von EC auf Silizium kommt.

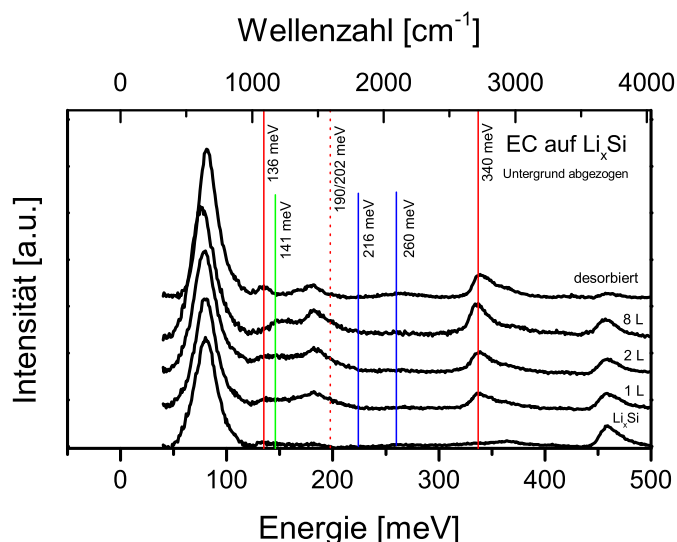


Abbildung 6.18.: HREEL-Spektren der Adsorption von EC auf lithiiertem Silizium (Untergrund abgezogen, gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

Eine Übersicht der Adsorption von EC auf lithiiertem Silizium ist in Abbildung 6.17 gezeigt. Anders als bei der Adsorption auf reinem Silizium werden bei lithiiertem Silizium deutliche Änderungen sichtbar. Hier fällt besonders eine neue Mode im Bereich der C–H Streckschwingung bei 340 meV auf. Diese weicht von der Position deutlich von den bisher beobachteten Werten von etwa 370 meV ab und deutet auf eine andere chemische Umgebung hin.

In der Literatur werden verschiedene Reaktionsmechanismen von EC beobachtet oder diskutiert:

- Eine Ringöffnung des EC-Moleküls unter der Bildung von Kohlenstoffdioxid und eines Acetaldehyds [216]
- Eine Reaktion von Lithium mit EC unter der Bildung von Lithiummethylcarbonat, die ebenfalls eine Ringöffnung des EC-Moleküls einschließt [178].
- Eine Reaktion unter Ringöffnung von EC mit Lithium zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und Ethen [12].

Um zu identifizieren, ob und wenn ja welche dieser Reaktionen bei EC auf lithiiertem Silizium, kann die Schwingungsenergie der verschobenen C–H Streckschwingung mit Literaturdaten verglichen werden. Aus der Energie der Schwingungsmode kann dabei auf gebildeten Bindungen geschlossen werden: Typischerweise werden im Bereich von 330 meV bis 350 meV die C–H Schwingungen von Aldehyden, im Bereich von 350 meV bis 370 meV Alkane, zwischen 370 meV bis 385 meV Alkene und bis 410 meV Alkine beobachtet. Somit ist die Bildung von Aldehyden aufgrund der Lage der Schwingungsmode bei 340 meV wahrscheinlich. Betrachtet man die bereits in der Literatur beobachteten Reaktionsmechanismen von Ethylencarbonat (wie zuvor diskutiert), so ist eine Ringöffnung mit anschließender Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und der Bildung von Acetaldehyd denkbar.

Zur genaueren Identifikation der weiteren Schwingungsmoden wurde der Untergrund der Spektren abgezogen. Diese Spektren sind in Abbildung 6.18 zusammengefasst. Hier kann



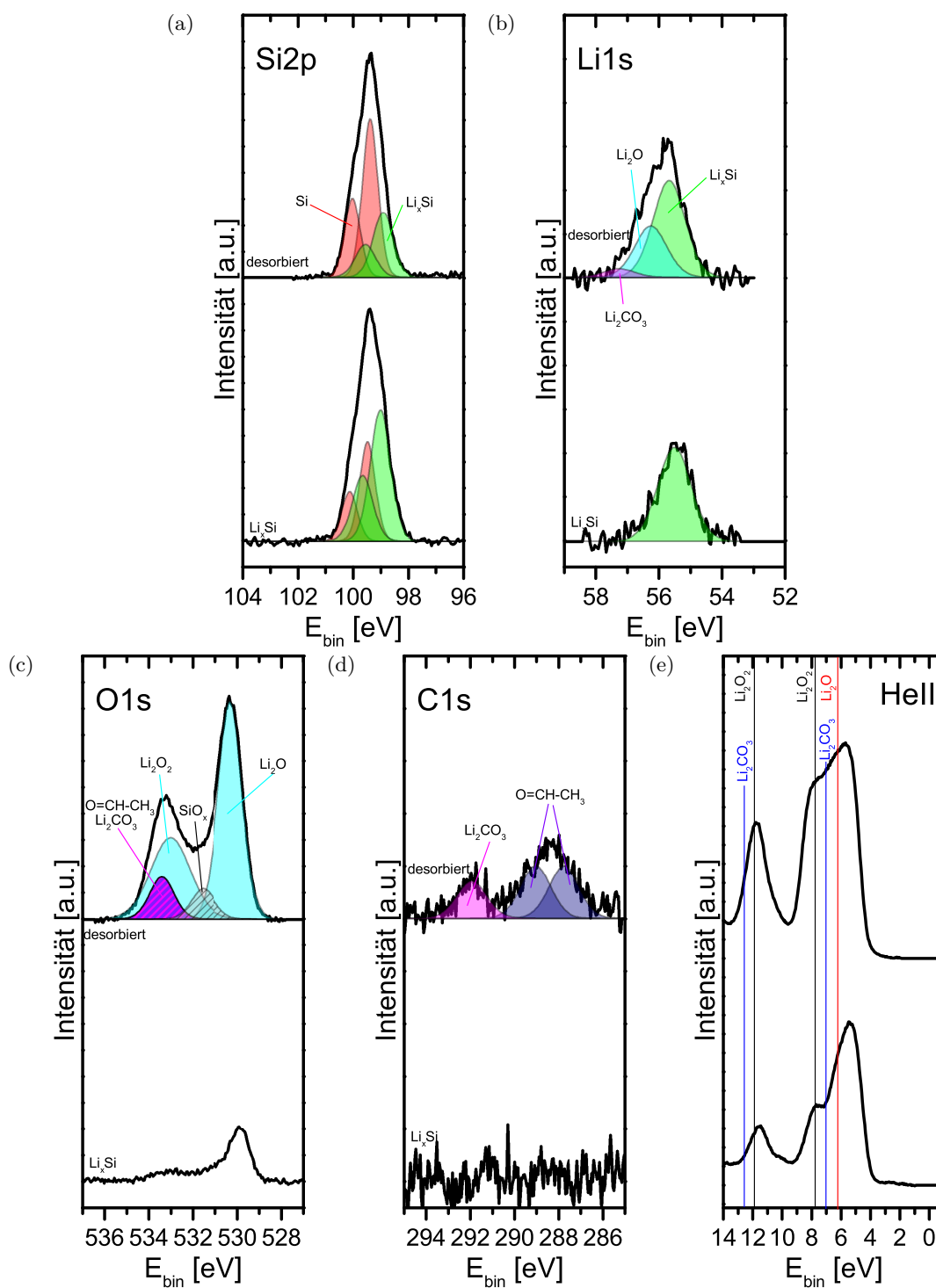
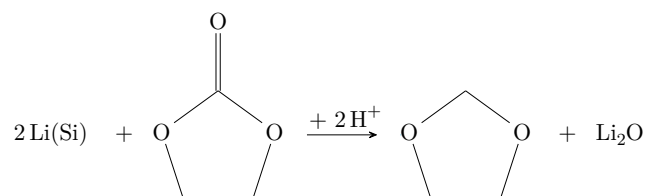


Abbildung 6.19.: XPSpektren der Adsorption von EC auf lithiiertem Silizium (gemessen bei Raumtemperatur).



Da Lithiumoxid im HREELS nicht nachgewiesen werden kann, können zusätzlich die XP-Spektren betrachtet werden. Diese sind in Abbildung 6.19 gezeigt. In den Sauerstoffspektren können zwei Komponenten bei 530,3 eV und 533,1 eV (hellblau) beobachtet werden, die Lithiumoxid bzw. Lithiumperoxid zugeordnet werden können. Die Bildung von Lithiumoxid zeigt sich auch in den Li1s Spektren, wo ebenfalls eine neue Komponente bei 56,2 eV auftritt. Zusammen mit der geringen C=O Intensität im HREELS lässt sich somit folgern, dass eine Reduktion der Lösungsmittel durch das Auflösen des doppelt gebundenen Sauerstoffs auftritt.

Außerdem können in den O1s, C1s und Li1s-Spektren bei 533,4 eV, 292,0 eV und 57,2 eV Komponenten beobachtet werden, die analog zur Adsorption von DMC und in Übereinstimmung mit den HREEL-Spektren Lithiumcarbonat zugeordnet werden.

In den Siliziumspektren kann im desorbierten Zustand eine Zunahme des Siliziumsignals (rot) beobachtet werden, während der Anteil an lithiiertem Silizium (grün) gegenüber dem Ursprungsmaterial zurückgeht. Dieses Verhalten spiegelt die Erwartungen wieder, da interkaliertes Lithium aus dem Substratmaterial durch die Bildung der Reaktionsprodukte Lithiumoxid, Lithiumperoxid und Lithiumcarbonat verloren geht.

Die lilafarbenen Komponenten im C1s Spektrum (287,8 eV und 289,0 eV) können der Bildung von Acetaldehyd zugeordnet werden. Hierbei stammt die Kohlenstoffkomponente bei niedrigen Bindungsenergien vom Methylokohlenstoff, die Komponente bei höherer Bindungsenergie vom Kohlenstoffatom, das doppelt an Sauerstoff gebunden ist. Die Sauerstoffkomponente des Aldehyds liegt energetisch an einer ähnlichen Position wie Carbonate [218]. Daher ist anzunehmen, dass die Komponente bei 533,4 eV sowohl Anteile von Lithiumcarbonat als auch Anteile des Aldehyds enthält.

Zusätzlich kann in den Sauerstoffspektren eine Komponente bei 531,5 eV beobachtet werden. Da aus den Kohlenstoffspektren keine weiteren Komponenten erwartet werden, kann hier von einer Oxidation des Siliziums an der Oberfläche ausgegangen werden, da die Position dieser Emission an der gleichen Position wie die Sauerstoffemission bei der Adsorption von EC auf Silizium beobachtet wird.

Im Valenzbandspektrum in Abbildung 6.19 werden zwei neue Komponenten bei 7,6 eV und 11,7 eV beobachtet. Diese werden in Übereinstimmung mit den Valenzbandspektren der vorherigen Experimente erneut Lithiumperoxid zugeordnet. Die Emission des zweiten Hauptbestandteils Lithiumoxid wird laut Literatur bei etwa 6,0 eV erwartet [47], weshalb  $\text{Li}_2\text{O}$  durch die Überlagerung der Substratmissionen nicht identifiziert werden kann.

Somit kann zusammengefasst werden, dass bei der Adsorption von EC Lithiumoxid und Lithiumperoxid gebildet wurde, wie es auch für DEC und DMC beobachtet wurde. Zusätzlich konnte die Zersetzung des Ethylencarbonats in Aldehyd sowie Kohlenstoffdioxid

nachgewiesen werden, wovon Zweiteres zu Lithiumcarbonat weiter reagiert. Anders als bei den linearen Carbonaten konnte bei EC zusätzlich die Oxidation von Silizium beobachtet werden.

## 6.6. Adsorption von Dimethylsulfoxid

Neben den bisher diskutierten Lösungsmittel DEC, DMC und EC, welche typischerweise in Mischungen als Batterieelektrolyte eingesetzt werden, wurde zusätzlich die Adsorption von Dimethylsulfoxid (DMSO) untersucht. Wie bereits zu Beginn des Kapitels erläutert, unterscheidet sich DMSO durch die Lage seines LUMO von den anderen Lösungsmitteln, wodurch ein Elektronentransfer und somit eine Zersetzung wahrscheinlicher wird. Dennoch ist DMSO für die Batterieforschung interessant und kann zum Beispiel in Lithium-Luft-Batterien eingesetzt werden [219].

Wie bei den vorherigen Experimenten wurde vor der Durchführung der Adsorptionsexperimente ein Referenzexperiment auf Gold durchgeführt, um die physisorbierten Moden zu identifizieren. Das HREEL-Spektrum ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Durch den Vergleich mit Infrarotspektroskopie-Messungen [220, 221] konnten die intensitätsstärksten Moden in dem Spektrum identifiziert werden: Hierzu zählt die asymmetrische C–S Streckschwingung bei 90 meV (im HREELS sehr schwach), die S=O Streckschwingung bei 136 meV sowie verschiedene Streck- und Scherschwingungen der CH<sub>3</sub> Gruppen, die in Tabelle 6.6 zusammengefasst sind. Außerdem kann eine weitere Mode bei 215 meV beobachtet werden, die bereits von Sexton *et. al.* nachgewiesen wurde [221], aber nicht zugeordnet werden konnte.

In den Abbildungen A.9 und A.10 sind die HREEL-Spektren sowie die XP-Spektren der Adsorption von DMSO auf Silizium dargestellt. In den HREEL-Spektren erkennt man, dass nach der Desorption der Spektren hauptsächlich aliphatische Kohlenwasserstoffe zurückbleiben. Außerdem können Schwingungsmoden im Bereich zwischen 130 meV und 140 meV beobachtet werden. In dieser Region wurde bei der Physisorption auf Gold die S=O Streckschwingung beobachtet. Betrachtet man aber die Schwefelemission in den XP-Spektren in Abbildung 6.24, kann keine schwefelhaltige Komponente beobachtet werden. Daher kann die S=O Streckschwingung als mögliche Ursache für die Bande bei 130 meV ausgeschlossen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Oxidation des Siliziums, die bereits bei den anderen Lösungsmitteln beobachtet wurde. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, kann die Si–O–Si Schwingung ebenfalls zu einer Mode in diesem Energiebereich um 140 meV führen. Die Zuordnung zu oxidiertem Silizium an der Oberfläche lässt sich mit dem Sauerstoff-Spektrum bestätigen, wo ebenfalls eine neue Komponente bei 531,8 eV beobachtet wird. Aufgrund der veränderten Koordination an der Oberfläche ist dieser Wert geringer als für Siliziumdioxid (vergleiche Abbildung 4.1).

Die HREEL-Spektren der Adsorption von DMSO auf lithiiertem Silizium sind in Abbildung 6.21 gezeigt. Zur besseren Identifikation der Moden wurde der Untergrund der Spektren abgezogen und die Komponenten im Bereich von 50 meV bis 300 meV gefittet (Abbildung 6.22).

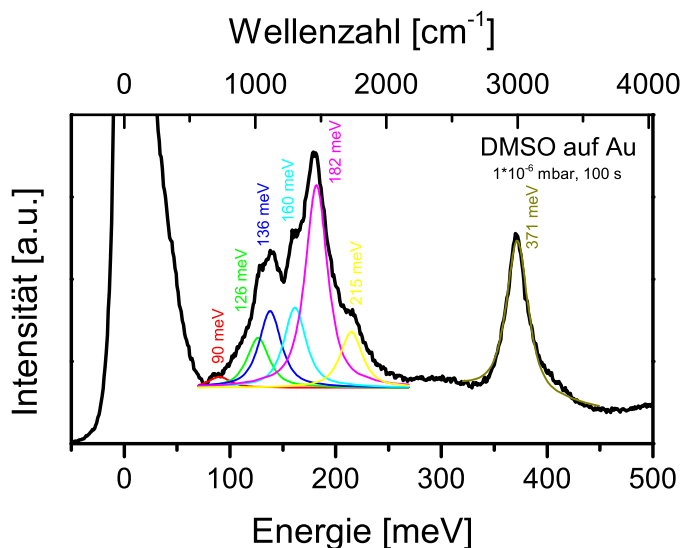


Abbildung 6.20.: HREEL-Spektrum der Adsorption von Dimethylsulfoxid auf Gold (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

Schwingungsenergie	Zuordnung	
90 meV	asymmetrische C–S Streckschwingung	[220]
126 meV	$\text{CH}_3$ Schaukelschwingung	[220]
136 meV	S=O Streckschwingung	[220]
160 meV	symmetrische $\text{CH}_3$ Scherschwingung	[220]
182 meV	asymmetrische $\text{CH}_3$ Scherschwingung	[220]
215 meV	unklar, siehe Sexton <i>et. al.</i>	[221]
371 meV	$\text{CH}_3$ Streckschwingung	[220]

Tabelle 6.6.: Zuordnung der Vibrationsmoden von Dimethylsulfoxid auf Gold.

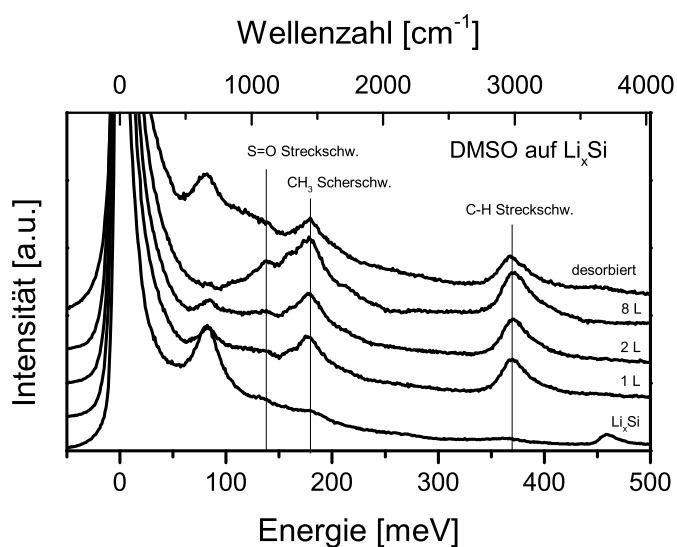


Abbildung 6.21.: HREEL-Spektren der Adsorption von DMSO auf lithiiertem Silizium (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).



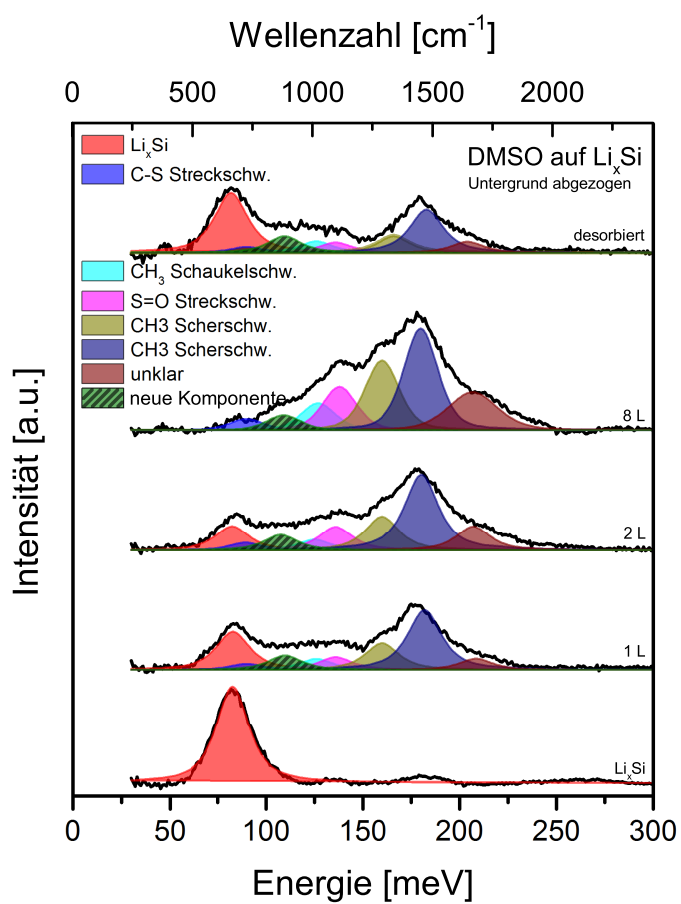


Abbildung 6.22.: Fit der HREEL-Spektren im Bereich bis 300 meV (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).  
Zusätzliche Signale aus chemisorbierten Spezies sind schraffiert.

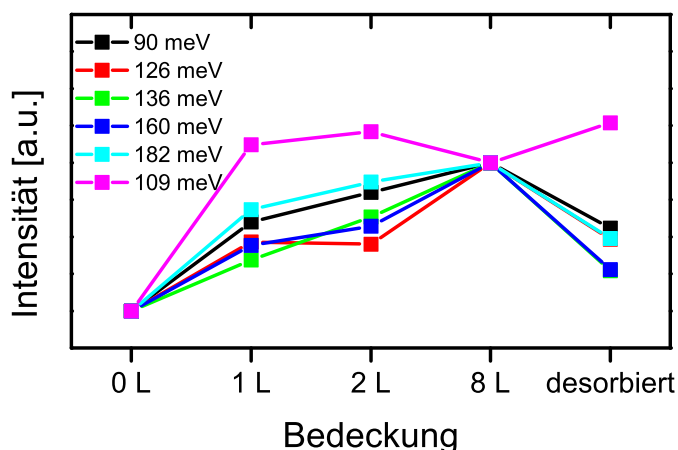


Abbildung 6.23.: Intensität der spektralen Flächen im Verlauf des Experiments.

Dort kann zunächst ein Rückgang der Li–Si Schwingung mit zunehmender Adsorption durch die Reaktion des Lithiums und der Dämpfung der darüber liegenden physisorbierten Schicht beobachtet werden. Zudem können alle wesentlichen Komponenten des physisorbierten Spektrums beobachtet werden. Neben den physisorbierten Komponenten wird außerdem eine weitere, neue Komponente bei 109 meV beobachtet. Diese wird einer chemisorbierten Phase zugeordnet.

Dies sieht man auch im Verlauf der Signalintensitäten während des Experiments, welche in Abbildung 6.23 gezeigt sind. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Verläufe wurden in dieser Grafik alle Intensitäten auf den letzten Adsorptionsschritt normiert. Man erkennt deutlich, dass sich die Spektren in zwei Gruppen aufteilen lassen: Die physisorbierten Komponenten (schwarz, rot, grün, dunkelblau und hellblau) zeigen einen Anstieg der Intensitäten im Verlauf des Experiments und gehen bei der Desorption zurück. Die Schwingung bei 109 meV nimmt hauptsächlich während der ersten Adsorptionsschritte zu. Nach der Adsorption von 8 L geht die Intensität dieser Mode bereits zurück, während sie nach der Desorption wieder stärker zu beobachten ist.

Eine genaue Zuordnung dieser Mode ist jedoch schwer: Typische Zersetzungsbestandteile von DMSO wie Dimethylsulfid (DMS) oder Dimethylsulfon ( $\text{DMSO}_2$ ) [222] besitzen keine Schwingungsmoden in diesem Bereich [206]. Aus dem gleichen Grund kann auch eine Reaktion zu Lithiumsulfat ausgeschlossen werden [223]. Aus den hier gewonnenen Daten ist somit keine eindeutige Zuordnung möglich, es kann aber spekuliert werden, dass möglicherweise die Bildung von Ethan (C–C Streckschwingung bei typischerweise 102 meV) oder Siliziumhydroxid (Si–O–H Streckschwingung bei 106 meV) in Frage kommen könnten.

Zur weiteren Identifikation der Reaktionsprodukte können die XP-Spektren betrachtet werden, welche in Abbildung 6.24 zu sehen sind. Wie bei den anderen Lösungsmitteln können wiederum deutliche Komponenten im Sauerstoffsignal bei 530,4 eV und 533,1 eV beobachtet werden, die auf die Bildung von Lithiumoxid und Lithiumperoxid hindeuten. Diese Produkte können ebenfalls im Lithiumspektrum nachgewiesen werden und machen im Valenzbandspektrum die Hauptunterschiede aus. Analog zu den Experimenten von Ethylencarbonat wird auch für DMSO die Oxidation des Silizium beobachtet, da eine

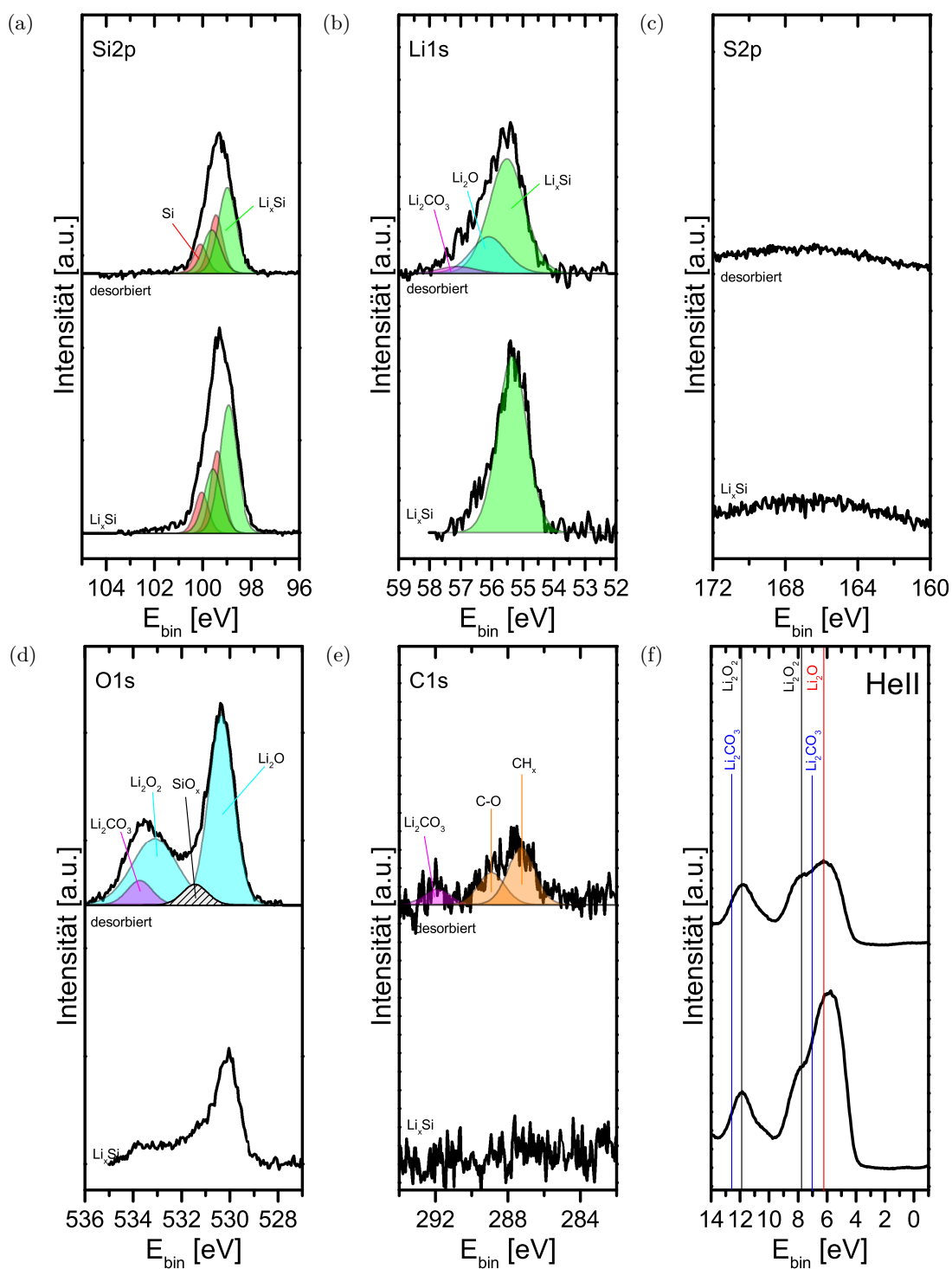
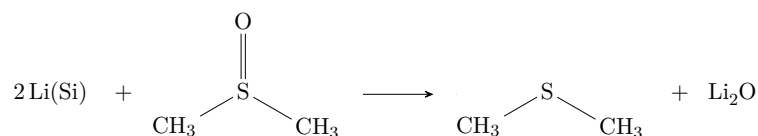


Abbildung 6.24.: XP-Spektren der Adsorption von DMSO auf lithiiertem Silizium (gemessen bei Raumtemperatur).

zusätzliche Emission in den Sauerstoffspektren (531,4 eV) sichtbar wird. Da das Silizium oxidiert wird, ist es wahrscheinlich, dass der hierfür benötigte Sauerstoff durch die Reduktion von DMSO zu DMS frei wird.

Im Kohlenstoffspektrum können drei Komponenten beobachtet werden. Die Komponente bei 291,9 eV beschreibt (wie die Komponente bei 533,7 eV im Sauerstoffspektrum) die Bildung von geringen Mengen Lithiumcarbonat. Die beiden weiteren Komponenten bei 287,3 eV und 288,9 eV können nicht eindeutig zugeordnet werden. Berücksichtigt man die Aufladungseffekte, so ist es im Vergleich zur Literatur wahrscheinlich, dass die niederenergetische Komponente einer C–C/C–H Umgebung zuzuordnen ist, die höher liegende Komponente einer C–O Umgebung. Ebenfalls könnten diese Komponenten durch den Kohlenstoff in DMSO oder DMS zustande kommen. Da jedoch kein Schwefel nachgewiesen werden kann, kann diese Möglichkeiten ausgeschlossen werden.

Zusammengefasst kann bei Adsorption von DMSO auf lithiiertem Silizium die Bildung von Lithiumoxid, Lithiumperoxid sowie die Oxidation des Siliziums beobachtet werden. Möglicherweise kommt es dabei zu einer Reduktion von DMSO zu DMS:



Dies kann jedoch nicht aus den Spektren nachgewiesen werden, da sich die Signaturen von DMSO und DMS nicht wesentlich unterscheiden. Zudem konnte nach der Desorption keine verbleibenden Reste der Lösungsmittel mit dem XPS detektiert werden. Lediglich im Kohlenstoffspektrum konnten kleinere Unterschiede beobachtet werden, welche möglicherweise durch die geringere Reinheit von DMSO im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln (99,8 % anstelle von 99,9 %) bedingt ist.

## 6.7. Vergleich und Diskussion

Für die Untersuchung von lithiiertem Silizium als mögliches Anodenmaterial wurden verschiedene Lösungsmittel schrittweise adsorbiert und mit HREELS und XPS untersucht. Hierfür wurden Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat und Dimethylsulfoxid sowie Wasser als Referenzmaterial verwendet. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Mechanismen von lithiiertem Silizium mit verschiedenen Lösungsmitteln ohne den Einfluss vom Leitsalz untersucht.

Bei der genaueren Untersuchung verschiedener Lösungsmittel in dieser Arbeit zeigten sich deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Reaktionsschichten. Hier macht die Bildung von anorganischen Produkten unter der Reduktion und Sauerstoffabgabe des Lösungsmittels weitestgehend die Reaktivität aus. Vergleicht man die Zusammensetzung der Reaktionsschichten genauer (siehe Abbildung 6.25), so kann beobachtet werden, dass für alle Materialien Lithiumoxid mit etwa 70 Prozent der Hauptbestandteil der Reaktionsschicht ist. Als weiteres Produkt wurde für alle Lösungsmittel Lithiumperoxid beobachtet. Außerdem konnten  $\text{LiOR}$  und  $\text{LiO}(\text{C}=\text{O})\text{OR}$  bei der Adsorption von DEC und DMC,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei

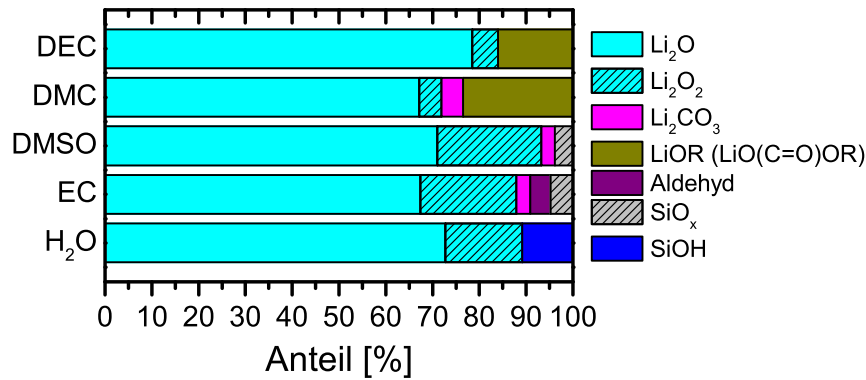


Abbildung 6.25.: Zusammensetzung der Reaktionsschicht für verschiedene Lösungsmittel, bestimmt aus den XPS-Daten.

Lösungsmittel	Schichtdicke
Diethylcarbonat	1,13 nm
Dimethylcarbonat	0,49 nm
Dimethylsulfoxid	1,48 nm
Ethylencarbonat	0,27 nm
Wasser	1,96 nm

Tabelle 6.7.: Schichtdicke der Reaktionsschicht für verschiedene Lösungsmittel.

der Adsorption von DMC, DMSO und EC sowie Acetaldehyd bei der Adsorption von EC nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde bei DMSO, EC und Wasser die Oxidation der Siliziumoberfläche oder Siliziumhydroxid beobachtet. Somit kann gefolgert werden, dass Dimethylsulfoxid, Ethylencarbonat und Wasser leichter unter Sauerstoffabgabe reduziert werden als die linearen Carbonate, da bei diesen größere Mengen an Lithiumperoxid sowie die Oxidation des Substrats zu SiOH oder SiO<sub>x</sub> beobachtet werden konnten. Eine Bildung von Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub> konnte im Gegensatz zur Literatur hier nicht beobachtet werden. Somit ist davon auszugehen, dass zur Bildung dieses Reaktionsprodukts eine dickere oxidierte Siliziumschicht (zum Beispiel durch natives Oxid) benötigt wird.

Ein Parameter, der die Reaktivität der verschiedenen Lösungsmittel wiedergibt, ist die Schichtdicke der Reaktionsschicht, welche aus der Dämpfung des Substratsignals in den XP-Spektren bestimmt wurde und in Tabelle 6.7 zusammengefasst sind. Hier wurde bei der Adsorption von Ethylencarbonat die geringste Dicke von nur 0,27 nm festgestellt, gefolgt von Dimethylcarbonat mit 0,49 nm. Diethylcarbonat und Dimethylsulfoxid zeigten mit 1,13 nm und 1,48 nm wesentlich dickere Reaktionsschichten, während Wasser mit fast 2 nm die dickste Reaktionsschicht ausbildete.

Betrachtet man die verschiedenen Schichtdicken, so fällt insbesondere auf, dass sich große Unterschiede zwischen Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat ergeben, obwohl sich diese nur durch eine Kohlenstoffgruppe an beiden Enden unterscheiden. Betrachtet man die Unterschiede in der Zusammensetzung, kann als einziger Unterschied die Bildung von Lithiumcarbonat beobachtet werden. Es kann daher spekuliert werden, dass die Bildung von Lithiumcarbonat zu einer Passivierung der SEI-Bildung und somit zu einer stabileren Batterie führt. Dies bestätigt sich auch für Ethylencarbonat, wo ebenfalls Lithiumcarbonat

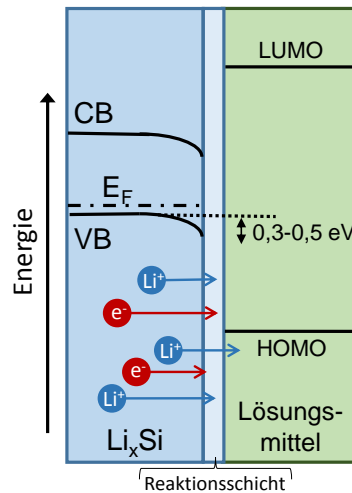


Abbildung 6.26.: Generalisiertes Banddiagramm der Grenzfläche zwischen lithiertem Silizium und Lösungsmittel.

beobachtet wird und eine sehr dünne Reaktionsschicht auftritt.

Aus den gemessenen Daten der verschiedenen Lösungsmittel kann ein Banddiagramm aus dem Ursprungszustand und dem desorbierten Zustand gezeichnet werden. Bei vergleichbaren, aber schrittweise durchgeführten Experimenten zeigte sich [20], dass die Bandverbiegung durch die Desorption wieder etwas zurück geht, aber das prinzipielle Verhalten an der Grenzfläche widerspiegelt. Betrachtet man die Bandverbiegung anhand der Veränderung des Lithiumoxid-Signals im O1s-Spektrum, so wird für DMC und DMSO eine Verschiebung um 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien, für EC eine Verschiebung um 0,4 eV zu höheren Bindungsenergien und für DEC und  $\text{H}_2\text{O}$  eine Verschiebung um 0,5 eV beobachtet. Hieraus ergibt sich im  $\text{Li}_x\text{Si}$ , wie in Abbildung 6.26 skizziert, eine Bandverbiegung zwischen 0,3 eV und 0,5 eV nach unten.

Zur Untersuchung des Lithium-Ionen-Transfer an der Grenzfläche, wurde das Verhältnis des gesamten Lithiums der Li1s-Emission zur spektralen Fläche des lithiierten Siliziums in der Si2p-Emission bestimmt. Hierbei wurde für alle Lösungsmittel ein deutlicher Anstieg dieses Verhältnisses von mindestens fünfzig Prozent beobachtet, was auf eine starke Diffusion von Lithium-Ionen von der Oberfläche des Anodenmaterials ins Lösungsmittel bzw. in die Reaktionsschicht hinweist. Zum Ladungsausgleich und zur Bildung der Reaktionsschicht müssen sich zudem Elektronen zur Grenzfläche bewegen.

## 7. Adsorptionsexperimente auf $\text{LiCoO}_2$

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Adsorption verschiedener Flüssigkeiten und Gase auf Lithiumcobaltoxid beschrieben. Hierbei werden zunächst die Ergebnisse der Adsorption von Wasser, Kohlenstoffdioxid und Ammoniak vorgestellt. Mit Hilfe der Adsorption dieser Moleküle können verschiedene Informationen gewonnen werden: Zum Einen können damit Referenzspektren für die typischen Reaktionsprodukte der SEI gewonnen werden. Zum anderen können Informationen über die Wechselwirkung mit der  $\text{LiCoO}_2$  abgeleitet werden. Dies ermöglicht Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächenreaktivität des Lithiumcobaltoxids. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird die Adsorption von Diethylcarbonat und Dimethylcarbonat, Dimethylsulfoxid und Ethylencarbonat untersucht. Diese Lösungsmittel sind typische Bestandteile des Batterieelektrolyts.

Für die Reaktivität der Lösungsmittel mit  $\text{LiCoO}_2$  kann erneut Abbildung 6.1 betrachtet werden. Man erkennt hier, dass ein Elektronentransfer von  $\text{LiCoO}_2$  ins Lösungsmittel möglich ist, wenn das HOMO-Level des Lösungsmittels energetisch nahe am Fermi-Niveau des Kathodenmaterials liegt. Vergleicht man die Lage der verschiedenen Lösungsmittel aus der Literatur, so ist eine Oxidation des Lösungsmittels für DMSO am ehesten zu erwarten, da dieses ein hohes HOMO-Level aufweist. Mit Hilfe der in diesem Kapitel durchgeführten Experimente kann die tatsächliche Lage der Energieniveaus an der Grenzfläche bestimmt werden und somit detaillierte Informationen über die Reaktivität an der Grenzfläche zu  $\text{LiCoO}_2$  gewonnen werden.

Für die Untersuchungen der Grenzflächen mit verschiedenen Lösungsmitteln wurden Experimente mittels HREELS, XPS und SXPS-Messungen am Synchrotron Bessy II durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Reaktionsmechanismen beobachtet, die zum Verständnis der Bildung der SEI in Batterien beitragen.

### 7.1. Adsorption von Wasser

Zunächst werden die Ergebnisse der Adsorption von Wasser auf Lithiumcobaltoxid mittels HREELS präsentiert. Hiermit kann die Reaktivität der Oberfläche untersucht werden und

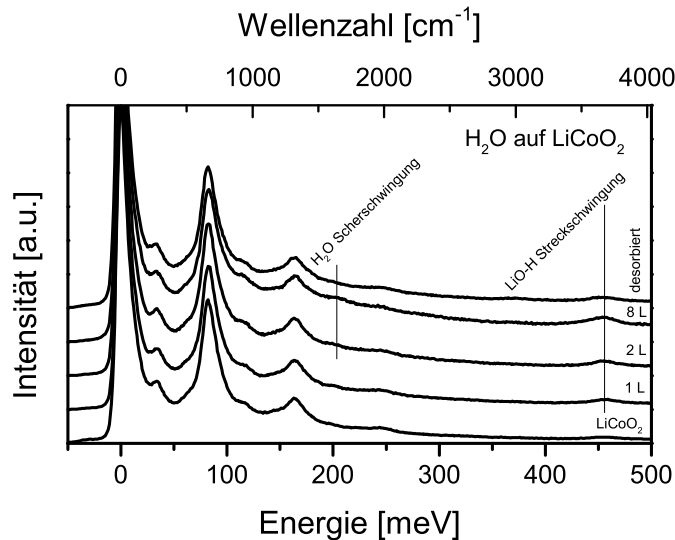


Abbildung 7.1.: HREEL-Spektren der Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

überprüft werden, ob die Bildung von Hydroxid-Gruppen bei Kontakt mit Wasser möglich sind. Ein vergleichbares Experiment mit SXPS-Messungen wurden bereits von Motzko *et. al.* durchgeführt [194]. Dort wurde die Bildung von Lithiumoxid und Lithiumhydroxid beobachtet. Außerdem wurde dort ab einer Adsorption von 0,3 L die Ausbildung eines Signals bei höheren Bindungsenergien beobachtet. Da dieses nach der Desorption nicht mehr auftritt, wurde es physisorbiertem Wasser zugeordnet.

Die Zuordnung der einzelnen Komponenten ist bei diesem SXPS-Experiment nicht einfach, da die Bindungsenergien von Lithiumhydroxid und Lithiumcobaltoxid sehr nahe beieinander liegen. Hier bietet die Nutzung des HREELS Vorteile, da Hydroxide vergleichsweise einfach identifiziert werden können.

Daher wurde ein Grenzflächenexperiment von Wasser auf Lithiumcobaltoxid durchgeführt, welches in Abbildung 7.1 gezeigt ist. Alle HREELS-Messungen wurden hierfür bei  $-180^\circ\text{C}$  durchgeführt. Aus den Spektren kann zunächst festgestellt werden, dass unter den experimentellen Bedingungen bei tiefen Temperaturen keine merklichen Veränderungen an der Struktur des Lithiumcobaltoxids stattfinden und sowohl Intensität als auch Position der Fuchs-Kliwer-Phononen konstant bleibt.

Mit der schrittweisen Adsorption treten weitere Banden bei 203 meV und 453 meV auf. Hierbei wird ein Zuwachs der Mode bei 455 meV bereits ab dem ersten Adsorptionsschritt beobachtet, während die Mode bei 203 meV erst nach dem zweiten Adsorptionsschritt sichtbar wird und nach der Desorption vollständig verschwindet. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Adsorption von Wasser auf Gold (Abbildung 6.2) wird die Mode bei 203 meV der Scherschwingung von physisorbiertem Wasser zugeordnet.

Im Gegensatz dazu bleibt die Mode bei 455 meV nach der Desorption vorhanden und kann daher einer chemisorbierten Spezies zugeordnet werden. Ein wahrscheinliches Reaktionsprodukt ist Lithiumhydroxid, welches bei der Adsorption auf lithiiertem Silizium bei



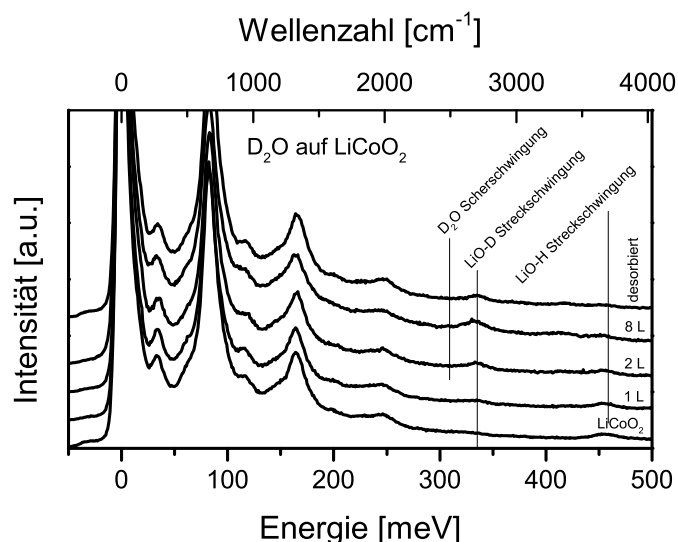


Abbildung 7.2.: HREEL-Spektren der Adsorption von  $D_2O$  auf  $LiCoO_2$  (gemessen bei  $-180^\circ C$ ).

458 meV nachgewiesen wurde. Ein wesentlicher Anteil an physisorbiertem Wasser kann nach der Desorption ausgeschlossen werden, da hier zwei Banden bei 418 meV und 440 meV auftreten müssten, welche durch die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung im Wassermolekül zustande kommen.

Zur Bestätigung der Zuordnung wurde Deuteriumoxid  $D_2O$  auf Lithiumcobaltoxid adsorbiert. Durch die Verschiebung der Energie der Schwingungsmoden von  $D_2O$  gegenüber  $H_2O$  kann so ausgeschlossen werden, dass weitere Reaktionsprodukte durch die Fuchs-Kliwer-Phononen von  $LiCoO_2$  überdeckt werden. Diese Spektren (Abbildung 7.2) zeigen keine Komponente der Streckschwingung von  $D_2O$ . Über den Bereich der  $D_2O$  Scherschwingung können wegen einer Überlagerung mit den Fuchs-Kliwer-Phononen keine eindeutige Aussagen getroffen werden. Da im Falle der Physisorption von  $D_2O$  jedoch sowohl Scher- als auch Streckschwingung auftreten müssten, kann davon ausgegangen werden, dass kein wesentlicher Anteil von physisorbiertem  $D_2O$  auftritt.

Somit wird in diesem Experiment eine hohe Reaktivität zu Beginn des Experiments, gefolgt von der Physisorption von Wasser beobachtet. Zur weiteren Untersuchung der Chemisorption wurden XP- und UP-Spektren vor und nach dem Adsorptionsexperiment bei Raumtemperatur aufgenommen. Diese sind in Abbildung 7.3 gezeigt. Dort werden durch die in-situ Durchführung der Präparation und des Experiments keine Kohlenstoff-Verunreinigungen auf der Probe beobachtet.

Im Cobalt-Spektrum werden durch die Adsorption von Wasser keine Änderungen beobachtet. Im Fall des Lithium-Spektrums sind ebenfalls keine deutlichen neuen Komponenten zu erkennen. Der Nachweis von neuen Komponenten wird jedoch durch die geringe Intensität erschwert, sodass eine Identifikation neuer Komponenten hier nicht möglich ist. Betrachtet man das Intensitätsverhältnis von Lithium zu Cobalt, so wird ein Anstieg um sieben Prozent nach der Desorption beobachtet, welcher auf eine Bewegung von Lithium-Ionen zur Grenzfläche hinweist. Dies kann als Hinweis auf eine stattfindende Reaktion gewertet

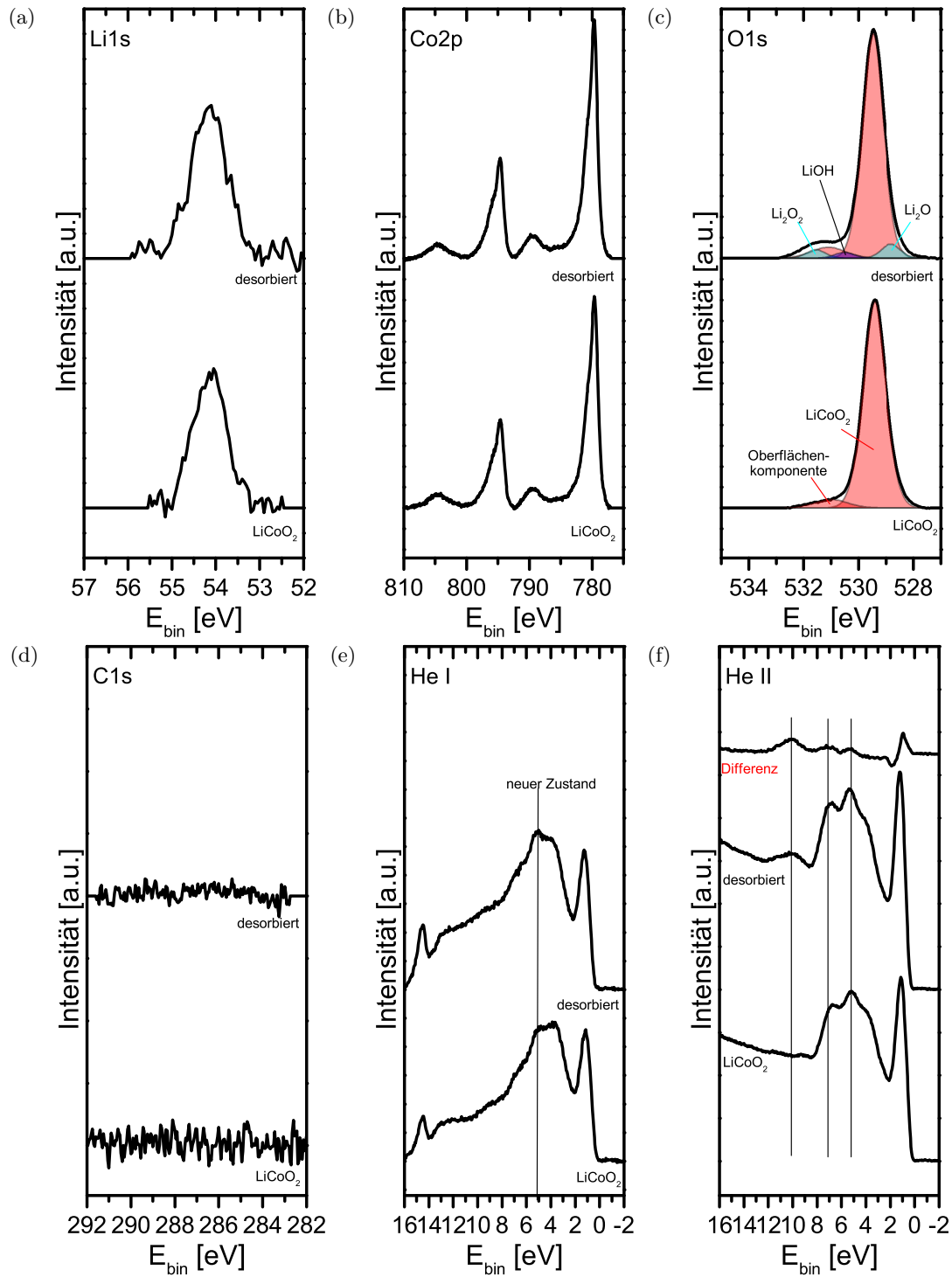


Abbildung 7.3.: XP- und UP-Spektren der Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei Raumtemperatur).

werden.

In der Sauerstofflinie können neue Komponenten beobachtet werden. Wird das Intensitätsverhältnis von Oberflächensauerstoff zur Hauptkomponente konstant gehalten, ergeben sich nach der Desorption zusätzlich drei neue Komponenten bei 528,8 meV, 530,5 meV und 531,5 meV. Die Komponente mit einer kleineren Bindungsenergie als Lithiumcobaltoxid wird hier wie in den vorherigen Kapiteln Lithiumoxid (hellblau) zugeordnet. Aus dem Bindungsenergieabstand von 2,7 eV zu dieser Komponente kann Lithiumperoxid (hellblau) identifiziert werden. Die verbleibende Komponente bei 530,5 meV liegt im energetischen Bereich der Hydroxid-Bindungen [224] und wird daher der im HREELS nachgewiesenen Bildung von Lithiumhydroxid zugeordnet.

Mit der Bildung der Reaktionsprodukte an der Oberfläche ergeben sich auch Änderungen im Valenzband in den HeI und HeII-Spektren. In diesen Spektren können neue Zustände beobachtet werden, die durch die Reaktionsprodukte zustande kommen. Diese sind in den Spektren markiert und liegen bei 5,2 eV, 7,1 eV und 10,1 eV. Gemäß der oben erfolgten Zuordnung kommen hierfür  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{LiOH}$  in Frage.

Diese Materialien wurden von Enslin untersucht und mittels Differenzspektren identifiziert [47]. Dort wurde für  $\text{Li}_2\text{O}$  eine (relativ breite) Komponente bei 6,0 eV gefunden, für  $\text{Li}_2\text{O}_2$  zwei Komponenten bei 8,5 eV und 12,5 eV (schwach) sowie für  $\text{LiOH}$  zwei Komponenten bei 7,5 eV (schwach) und 11,0 eV. Durch die eindeutige Zuordnung von Lithiumoxid in den XP-Spektren ist wahrscheinlich, dass die Komponente bei 5,2 eV Lithiumoxid zugeordnet werden kann und die Abweichungen durch unterschiedliche Positionen des Fermi-Niveaus zustande kommen. Somit werden bei diesen Messungen die Maxima bei tendenziell kleineren Bindungsenergien erwartet. Unter Berücksichtigung dieser Tendenz kann die Emission bei 10,1 eV ebenfalls Lithiumoxid zugeordnet werden. Die Herkunft der Komponente bei 7,1 eV kann hingegen nicht eindeutig geklärt werden. Hier ist sowohl Lithiumperoxid, Lithiumhydroxid oder eine Kombination aus beiden Materialien denkbar. Ebenfalls ist es möglich, dass die Emission durch zusätzliche Zustände an der Grenzfläche entsteht.

Die hier vorgestellte Zuordnung stimmt in weiten Teilen, aber nicht vollständig mit den Daten von Motzko *et. al.* überein, der die Komponente bei der höchsten Bindungsenergie im Sauerstoffsignal ausschließlich adsorbierten Wasser zugeordnet hat [194]. Da in diesem Bereich auch nach der Desorption eine Komponente beobachtet wird, die zudem den typischen Abstand von 2,7 eV zum  $\text{Li}_2\text{O}$  hat, wird diese hier zusätzlich Lithiumperoxid zugeordnet. Die Adsorption von Wasser wurde auch von Cherkashinin *et. al.* im Rahmen von Adsorptionsexperimenten mit Wasserdampf bei Raumtemperatur durchgeführt [193]. Dieser konnte ebenfalls die Bildung einer Reaktionsschicht aus Lithiumoxid, Lithiumhydroxid und Lithiumperoxid beobachten. Hierbei trat neben der Bildung der Reaktionsschicht auch eine Veränderung der Oxidationsstufe von  $\text{LiCoO}_2$  von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{2+}$  auf.

Zur Diskussion des Elektronen- und Ionentransfers an der Grenzfläche sowie der Bandausrichtung können Messungen von Motzko *et. al.* herangezogen werden, der mit identisch hergestellten  $\text{LiCoO}_2$  Adsorptionsexperimente am Synchrotron mit SXPS durchgeführt

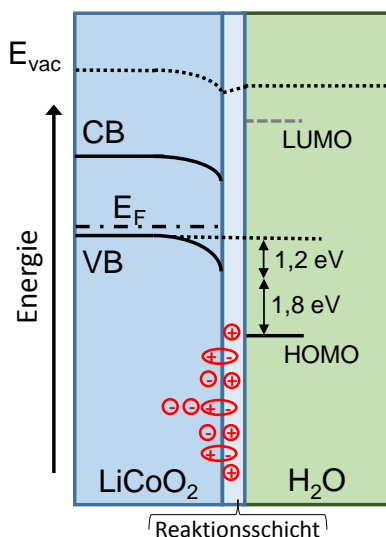
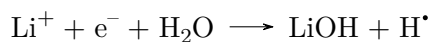


Abbildung 7.4.: Banddiagramm der Grenzfläche zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und Wasser (Daten von Motzko [194], Bandlücke von  $\text{H}_2\text{O}$ : ca. 7-9 eV [225–227]).

hat. Dort wurde mit steigender Dosis eine Verschiebung der Niveaus zu höheren Bindungsenergien beobachtet. Daraus ergibt sich eine Bandverbiegung von 1,2 eV nach unten im Lithiumcobaltoxid. Außerdem tritt hier ein Oberflächendipol  $\delta = 0,9 \text{ eV}$  auf, bei dem die positiven Ladungen im Lithiumcobaltoxid und die negativen Ladungen in der Reaktionsschicht auftreten. Diese Bandausrichtung kann durch den Transfer von Lithium-Ionen zum Adsorbat hin erklärt werden. Diese Lithium-Ionen tragen teilweise zur Bildung der Reaktionsschicht bei und führen zu einer Lösung der Ionen im Wasser.

Die starke Reaktivität von Wasser mit Lithiumcobaltoxid ergibt sich nicht sofort aus dem Banddiagramm, da ein Elektronentransfer aufgrund des großen Abstandes zwischen LUMO des Wassers und Valenzband des  $\text{LiCoO}_2$  sehr unwahrscheinlich ist. Daher müssen weitere Zustände, wie beispielsweise Oberflächenzustände, zur Reaktion beitragen. Ein möglicher Reaktionsmechanismus von  $\text{LiCoO}_2$  mit Wasser, der Oberflächendefekte einschließt, wurde von Cherkashinin *et. al.* diskutiert: Dabei kommt es an Sauerstoff-Fehlstellen zu einer Zersetzung von Wasser in  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}^+$ , welche mit oberflächennahem Lithium zu  $\text{LiCoO}_2$  und mit Cobalt zu  $\text{CoOOH}$  reagieren [193].

Zusammengefasst konnte mit der Adsorptionsmessung von Wasser gezeigt werden, dass Adsorptionsexperimente von Lithiumcobaltoxid bei tiefen Temperaturen möglich sind. Durch die Wahl eines leitfähigen Titan-Substrates für die Präparation der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten wurden keine Aufladungseffekte beobachtet, die die Streuung von langsamen Elektronen an der Probe verhindern. Aus den kombinierten HREELS- und XPS/UPS-Untersuchungen konnten folgende Ergebnisse erhalten werden: Aus den HREELS-Daten zeigt sich die Bildung von Lithiumhydroxid, gefolgt von der Physisorption von Wasser:



Aus den Spektren ergeben sich keine Indizien für eine weitere Reaktion des Wasserstoff-Radikals. Daher kann spekuliert werden, dass dieses in Form von Wasserstoff abgegeben

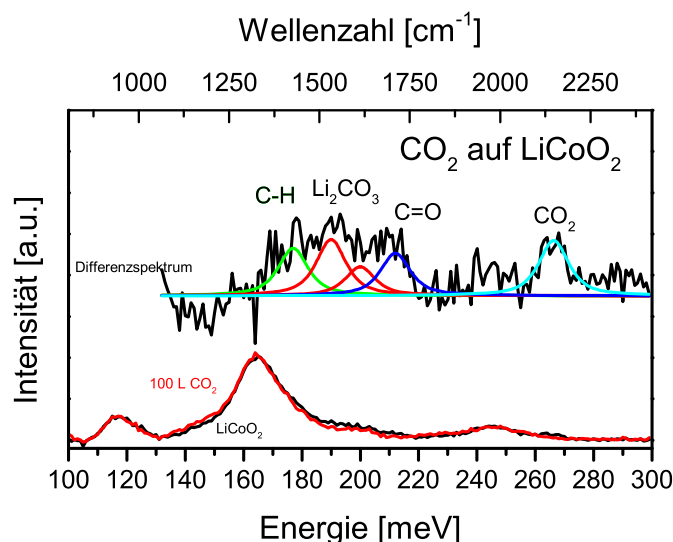


Abbildung 7.5.: HREEL-Spektren der Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

wird. Aus dem Verlauf des  $\text{O}1\text{s}$ -Spektrums ergeben sich neben Lithiumhydroxid zwei weitere Komponenten, die Lithiumoxid und Lithiumperoxid zugeordnet werden. Nach der Desorption kann das Hydroxid weiter beobachtet werden, während kein physisorbiertes Wasser zurückbleibt. Somit tritt in den XP-Spektren nach der Desorption keine Komponente von intakten Wassermolekülen auf.

## 7.2. Adsorption von Kohlenstoffdioxid

Wie sich bereits bei den Adsorptionsexperimenten von Lösungsmitteln auf lithiiertem Silizium gezeigt hat, spielt die Bildung von Kohlenstoffdioxid bei der Zersetzungsreaktion von Lösungsmitteln eine entscheidende Rolle. Zur Bestätigung der Literaturwerte von  $\text{CO}_2$  und zur Untersuchung der Einflüsse von  $\text{CO}_2$  auf die Spektren von  $\text{LiCoO}_2$ , wurde daher in einem Modellexperiment gezielt Kohlenstoffdioxid auf Lithiumcobaltoxid adsorbiert.

Bei der Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf unterschiedlichen Oberflächen wurden in der Literatur verschiedene Adsorbate auf der Oberfläche nachgewiesen, die von Freund und Roberts zusammengefasst wurden [209]:

- Physisorption von  $\text{CO}_2$  bei tiefen Temperaturen
- Chemisorption von  $\text{CO}_2^{\delta-}$  als Lewis-Säure mit Metallatomen als Elektronendonator bei Proben mit einer atomaren Rauigkeit, hohen Defektdichten oder alkalimetallhaltigen Oberflächen
- Dissoziation von  $\text{CO}_2$
- Bildung von Carbonaten

Ein Ausschnitt der HREEL-Spektren des reinen  $\text{LiCoO}_2$  sowie nach der Adsorption von 100 L Kohlenstoffdioxid ist in Abbildung 7.5 gezeigt. Man erkennt, dass in dem charakteristischen Bereich für  $\text{CO}_2$  um 260 meV bzw. Carbonate zwischen 190 meV und 210 meV nur sehr

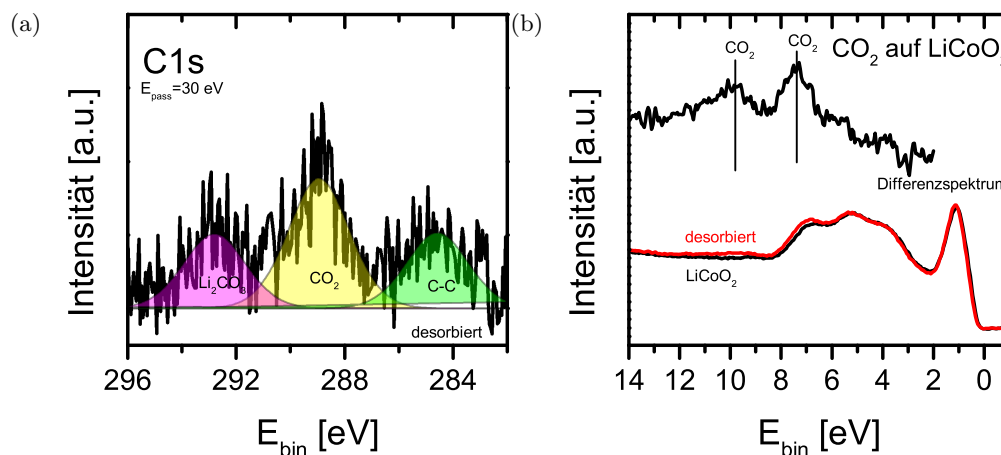


Abbildung 7.6.: XP- und UP-Spektren der Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei Raumtemperatur).

geringe Änderungen auftreten. Daher wurde ein Differenzspektrum erstellt, das ebenfalls in dieser Abbildung gezeigt ist. Dort gibt es zwei Bereiche, in denen Unterschiede beobachtet werden können. Es wird eine breite Struktur zwischen 170 meV und 220 meV sowie eine einzelne Komponente bei 266 meV beobachtet. Hier kann die Komponente bei 266 meV (hellblau) der C=O Streckschwingung in Kohlenstoffdioxid zugeordnet werden. Für den Bereich zwischen 170 meV und 220 meV sind mehrere Komponenten zu erwarten. Zum einen kann die charakteristische Kombination zweier Banden von Lithiumcarbonat bei 190 meV und 201 meV beobachtet werden. Außerdem können im Randbereich je zwei Komponenten beobachtet werden, die der C=O Streckschwingung (212 meV, blau) und der  $\text{CH}_3$  Scherschwingung (176 meV, grün), welche durch geringere Verunreinigungen im adsorbierten Gas zustande kommt, zugeordnet werden können.

Im XP-Spektrum können nach der Desorption ebenfalls sehr schwache Linien im Kohlenstoffspektrum beobachtet werden, welche nur mit einer deutlich höheren Passenergie als normalerweise üblich aufgelöst werden können. Dieses Spektrum ist in Abbildung 7.6 gezeigt. Auch hier können Lithiumcarbonat bei 292,7 meV, physisorbiertes Kohlenstoffdioxid bei 288,9 meV und aliphatische Kohlenstoffverbindungen durch Verunreinigungen bei 284,5 meV beobachtet werden. Ein Vergleich der Bindungsenergien von  $\text{CO}_2$  mit Literaturdaten wird durch eine große Bandbreite von Literaturdaten erschwert, da das Substrat einen wesentlichen Einfluss auf die Bindungsenergien hat [228]. Ursache ist der Säure-Charakter von  $\text{CO}_2$ : Physisorbiertes  $\text{CO}_2$  wird dabei bei höheren Bindungsenergien als  $\text{CO}_2^{\delta-}$  beobachtet. So wird beispielsweise für physisorbiertes  $\text{CO}_2$  auf Ni(111) eine Bindungsenergie von 291,2 eV beobachtet, die chemisorbierte Komponente bei 286,4 eV [229]. Allerdings existieren in der Literatur für  $\text{CO}_2$  keine systematische Studien, die Informationen über die Reaktivität der Oberfläche anhand der Bindungsenergie ermöglichen. Somit ist es nicht möglich, die Stärke dieser Reaktion zu quantifizieren. Zudem wird die Untersuchung durch die Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  erschwert. Daher kommen für eine genauere Bestimmung der Oberflächenreaktivität eher andere Moleküle wie  $\text{NH}_3$  oder  $\text{SO}_2$  in Frage.

Im Valenzband wurden für auf Goldfolie physisorbiertes  $\text{CO}_2$  Valenzband-Orbitale bei

6,9 eV, 9,6 eV sowie höheren Bindungsenergien gemessen [230]. Im Differenzspektrum der gemessenen HeII-Spektren in Abbildung 7.6 zeigen sich ebenfalls zwei Komponenten im Energiebereich unter 10 eV. Diese werden bei 7,3 eV und 9,8 eV beobachtet und nehmen somit bezüglich der Position und des Abstands vergleichbare Werte wie in der Literatur berichtet an [230], was die Präsenz von  $\text{CO}_2$  auf der Probe und somit die Zuordnung zu der Emission bei 288,9 eV bestätigt.

Somit konnte der Reaktionsmechanismus von Lithiumcobaltoxid mit Kohlenstoffdioxid aufgeklärt werden. Hierbei wurde adsorbiertes  $\text{CO}_2$  auf  $\text{LiCoO}_2$  nachgewiesen. Anhand der Bindungsenergien ist es nicht möglich, eindeutig nachzuweisen, ob es sich um physisorbiertes  $\text{CO}_2$  oder um an Defekten chemisorbiertes  $\text{CO}_2^{\delta-}$  handelt. Die Reaktion von Lithium aus dem Lithiumcobaltoxid mit Kohlenstoffdioxid zu Lithiumcarbonat zeigt, dass das Lithium im  $\text{LiCoO}_2$  mobil ist und an der Oberfläche reagieren kann. Eine solche Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Lithium wurde bereits bei lithiiertem Silizium beobachtet und wird auch bei den folgenden Adsorptionsexperimenten von Bedeutung sein. Außerdem kann die Position von  $\text{CO}_2$  in den HREEL-Spektren identifiziert und bestätigt werden. Diese Zuordnung ist für die weiteren Experimente relevant. Da der Anteil an Kohlenstoffdioxid in den desorbierten XP-Spektren sehr gering ist, kann dieser in den Kohlenstoffspektren bei den üblichen Passenergien nicht nachgewiesen werden.

Eine Spezifizierung der Oberflächenreaktivität und der Reaktionszentren ist anhand der Adsorption von  $\text{CO}_2$  nicht möglich, da keine Referenzwerte für die Stärke der Reaktivität vorliegen. Daher wurde im Weiteren Ammoniak adsorbiert. Dieses bietet wie Schwefeldioxid den Vorteil, dass Referenzdaten vorhanden sind [231].

### 7.3. Adsorption von Ammoniak

In einem weiteren Experiment wurde Ammoniak bei Raumtemperatur auf Lithiumcobaltoxid adsorbiert. Dies ermöglicht es, Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit des Lithiumcobaltoxids zu gewinnen. So kann beispielsweise aus den adsorbierten Spezies auf die Oberflächenbeschaffenheit geschlossen werden: Mittels verschiedener Gase können so Rückschlüsse über die Zahl der Reaktionszentren, die durch eine Säure-Base-Reaktion oder mit Hydroxidgruppen reagieren, geschlossen werden.

Vergleichbare Untersuchungen wurden bereits von Andreu *et. al.* an Pulverproben in einem Reaktor durchgeführt [231]. Dort wurden die Proben zunächst in Argon bei 350 °C geheizt, bevor die Probe für 15 Minuten fünfprozentiger Ammoniak in Helium bei einer Fluss von 50 ml/min bei 80 °C ausgesetzt wurde. Das Ziel dieses Experimentes ist es, die von Andreu *et. al.* durchgeführten Messungen unter Vakuumbedingungen zu wiederholen und Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen Pulverproben und gesputterten Schichten zu identifizieren.

Abhängig vom gewählten Gas können unterschiedliche Reaktionspfade auftreten. Diese werden in drei Kategorien eingeteilt werden: Nicht-dissoziative Prozesse (Physisorption), Säure-Base-Reaktionen und Redoxreaktionen. Hierbei unterscheiden sich die beiden letztgenannten dadurch, ob ein Elektronentransfer zwischen den Reaktionspartnern stattfindet

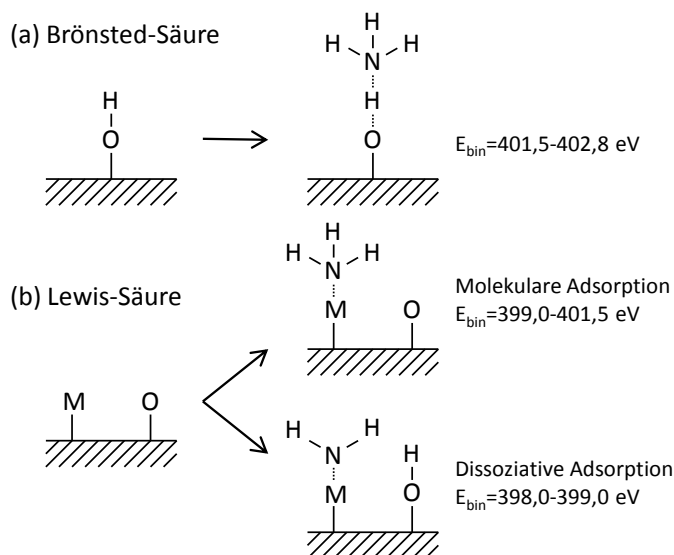


Abbildung 7.7.: Schematische Darstellung der Adsorptionsmechanismen von  $\text{NH}_3$  (nach [231]).

(im Falle der Redoxreaktion) oder Elektronen von beiden Partnern zur Bindung führen (im Falle der Säure-Base-Reaktion).

Für den Fall von Ammoniak sind die möglichen Reaktionspfade in Abbildung 7.7 zusammengefasst:

- Ammoniak kann mit einer Brönsted-Säure reagieren. Als Protonendonator fungiert in diesem Fall eine Hydroxid-Gruppe an der Oberfläche. Eine solche Reaktion führt zu  $\text{NH}_4^+$  Adsorbaten, welche im N1s-Spektrum bei 401,5 eV bis 402,8 eV auftreten [232].
- Ammoniak kann mit einem Metallatom, dem Elektronen fehlen, reagieren. Hierbei kommt die Bindung alleine durch das Elektronenpaar des Ammoniaks zustande. Das Metallatom an der Oberfläche fungiert dabei als Lewis-Säure. Typische Bindungsenergien für diese Reaktion liegen abhängig von der Stärke der Lewis-Säure zwischen 399,0 eV und 401,5 eV [233].
- Ammoniak kann außerdem mit einem Metallatom, das als Lewis-Säure wirkt, dissoziativ reagieren. In diesem Fall tritt der Stickstoff bei Bindungsenergien zwischen 398,0 eV und 399,0 eV auf [234].

Bei den Messungen von Andreu *et. al.* konnte nach der Adsorption von Ammoniak nur eine Bande bei 399,6 eV beobachtet werden. Somit tritt dort nur die molekulare Adsorption von Ammoniak an den Metall-Atomen von  $\text{LiCoO}_2$  auf. Außerdem wurde dort nur ein geringes Ammoniak-zu-Cobalt-Verhältnis von etwa 0,025 festgestellt. Somit wurde dort gefolgert, dass die Konzentration von Oberflächenatomen, die als Lewis-Säure wirken, sehr gering ist. Eine wesentlich höhere Aktivität wurde stattdessen mit Schwefeldioxid beobachtet ( $S:\text{O}=0,270$ ), da dort eine Redox-Reaktion stattfindet, für welche keine Lewis-Säuren an der Oberfläche zur Verfügung stehen müssen. Hierbei wird die Bildung von Sulfaten mit Oberflächensauerstoff beobachtet<sup>1</sup> [231]. Somit zeigt die Messung in der Literatur, dass die

<sup>1</sup>Eine Übersicht der weiteren möglichen Reaktionspfade von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{LiCoO}_2$  ist in Anhang B gezeigt.



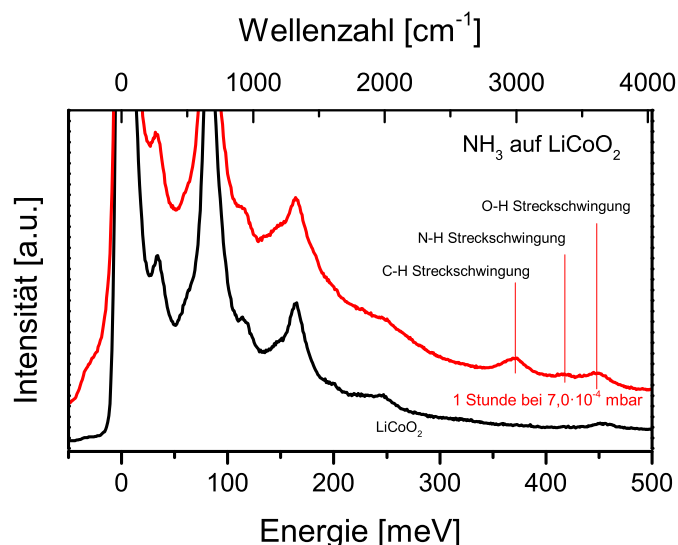


Abbildung 7.8.: HREEL-Spektren der Adsorption von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei Raumtemperatur).

Reaktivität hauptsächlich durch Sauerstoffatome an der Oberfläche ausgeht [231].

Zum Vergleich der Oberflächenreaktivität zwischen der Pulverprobe (Literatur) und der gesputtertem Probe (diese Arbeit) wurde ein Adsorptionsexperiment von Ammoniak auf Lithiumcobaltoxid durchgeführt. Hiermit können die Lewis-Säure-Eigenschaften von reinem, gesputtertem  $\text{LiCoO}_2$  untersucht werden. Im Gegensatz zu den vorherigen Experimenten wurde die Adsorption bei Raumtemperatur durchgeführt, da die Kühlung für die Untersuchung der Adsorptionsmechanismen von  $\text{NH}_3$  nicht notwendig ist. Da bei einer Adsorption von 20 Langmuir - möglicherweise bedingt durch eine niedrige Reaktionsrate - noch keine Unterschiede in den Spektren beobachtet wurden, wurden die Adsorptionszeiten und Adsorptionsrate im Vergleich zu den bisherigen Adsorptionsexperimenten auf eine Stunde und  $7,0 \cdot 10^{-4}$  mbar deutlich erhöht, um Unterschiede in den Spektren nachzuweisen. Mit diesem Vorgehen konnten Unterschiede in den Spektren beobachtet werden. In Abbildung 7.8 sind die HREEL-Spektren vor und nach der Adsorption gezeigt.

Bedingt durch die geringe Reaktivität von Ammoniak und der damit verbundenen langen Adsorptionszeit kam es bei der Adsorption zur Verunreinigung der Proben mit Kohlenwasserstoffen, die nach der Adsorption in Spektrum bei ungefähr 370 meV sichtbar sind. Da die gesamte Adsorptionsvorrichtung vor dem Experiment mehrfach mit Stickstoff gespült wurde und die Dichtheit überprüft wurde, ist anzunehmen, dass es sich bei diesem Kohlenstoff um Verunreinigungen im Ammoniakgas handelt<sup>2</sup>.

Zur genaueren Untersuchung wurde in Abbildung 7.9 der für die Scher- und Schaukelschwingungen von  $\text{NH}_x$  relevante Bereich zwischen 110 meV und 240 meV vergrößert dargestellt. Neben diesem Bereich tritt bei 420 meV die N–H Streckschwingung auf (vergleiche Übersichtsspektrum), welche aber keine Information über den Reaktionspfad liefert, da dort

<sup>2</sup>Für den Versuch wurde Ammoniak von Air Liquide mit einer Reinheit von N48 verwendet. Gemäß Hersteller sind als typische Fremdgase Sauerstoff, Argon, Kohlenmonoxide und Kohlenwasserstoffe (je <1 ppmv) sowie Stickstoff und Wasser (je <5 ppmv) enthalten.

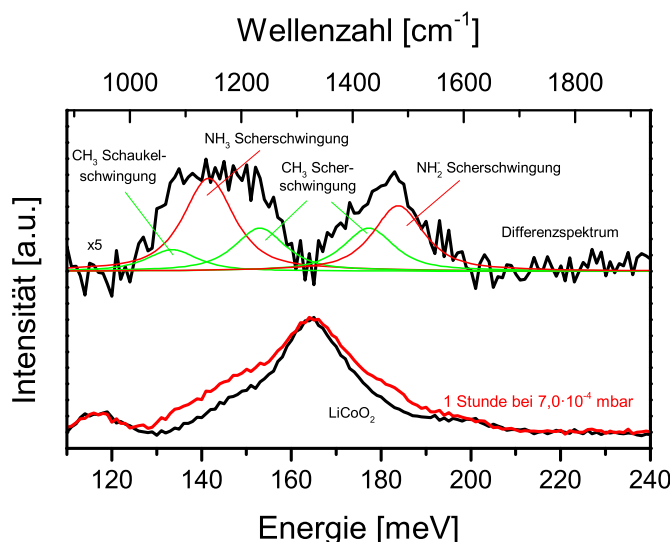


Abbildung 7.9.: HREEL-Spektren der Adsorption von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei Raumtemperatur).

keine Verschiebungen zu erwarten sind [235].

Aus den Spektren in Abbildung 7.9 ist zu erkennen, dass sich unterhalb und oberhalb der Fuchs-Kliwer-Schwingung weitere Komponenten ausbilden. In diesem Bereich treten auch die typischen Kohlenwasserstoffschwingungen auf. Diese Komponenten sind in der Grafik in grün dargestellt, wobei Position und Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Streck- und Schaukelschwingungen vergleichbar zu früheren Messungen gewählt wurden.

Zusätzlich wurden zwei weitere Komponenten bei 142 meV und 183 meV beobachtet, die den Stickstoffumgebungen zugeordnet werden können. Ausgehend von den oben vorgestellten Modellen wird an OH Gruppen gebundener Ammoniak abhängig vom Substrat und Bedeckung zwischen 140 meV und 150 meV beobachtet [235], molekular adsorbierter Ammoniak zwischen 135 meV und 145 meV [236] sowie dissoziativ adsorbierter Ammoniak zwischen 182 meV und 194 meV [235]. Somit kann die Existenz von dissoziativ adsorbiertem Ammoniak durch die Bande bei 183 meV nachgewiesen werden. Für die Mode bei 142 meV ist hingegen keine eindeutige Zuordnung möglich, da sich die Energiebereiche überlappen. Hierbei ist jedoch dissoziativ adsorbiertes Ammoniak wahrscheinlicher, da die HREELS-Messungen für gesputtertes  $\text{LiCoO}_2$  (Kapitel 4.5) ergaben, dass nur sehr wenige OH-Gruppen an der Oberfläche vorhanden sind.

Zur genaueren Zuordnung kann das XP-Spektrum von Stickstoff herangezogen werden, das in Abbildung 7.10 gezeigt ist. Dort treten zwei Komponenten bei 398,2 meV und 400,1 meV auf. Gemäß den vorgestellten Literaturdaten können diese der molekularen Adsorption sowie der dissoziativen Adsorption zugeordnet werden. Diese Daten bestätigen die Zuordnung aus dem HREEL-Spektrum. Reaktionsprodukte wie  $\text{Li}_3\text{N}$  (ca. 396 eV) konnten anders als bei der Adsorption von  $\text{CO}_2$  nicht beobachtet werden.

Somit wird hier im Gegensatz zu der Pulverprobe von Andreu *et. al.* neben der molekularen Adsorption von Ammoniak auch die dissoziative Reaktion beobachtet. Dadurch ergibt sich

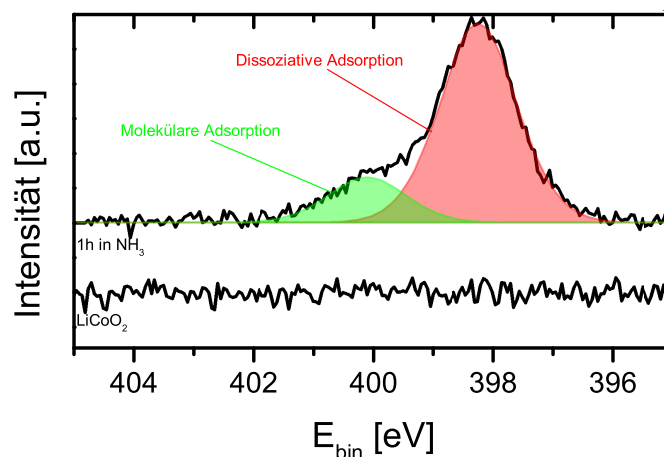


Abbildung 7.10.: XP-Spektrum von Stickstoff bei der Adsorption von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei Raumtemperatur).

auch ein höheres Stickstoff-zu-Cobalt-Verhältnis von 0,060, welches im Vergleich zu der Messung in der Literatur zweimal bis dreimal so groß ist [231].

Als mögliche Ursache hierfür kommt eine höhere Reaktivität der gesputterten Probe in Frage, da hier die Probe nicht in Kontakt mit Luft gebracht wurde, während sich bei Pulverproben Reaktionsschichten bilden können. Ebenfalls ist denkbar, dass Defekte in der Probe zur Reaktivität beitragen. So wurde beispielsweise bei der Adsorption von Ammoniak auf einem Cobalt-Einkristall keine Zersetzungsreaktion beobachtet [236], während an defektreicheren Cobalt-Nanokristalliten Reaktionen beobachtet wurden [237]. Trotz des etwas größeren Stickstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnisses in den an gesputtertem  $\text{LiCoO}_2$  durchgeführten Messungen, ist dieses immer noch um eine Größenordnung kleiner als das Schwefel-zu-Sauerstoff-Verhältnis bei der Adsorption von  $\text{SO}_2$  in der Literatur [231]. Somit kann angenommen werden, dass die Reaktivität der Metallatome gering ist. Somit ist eine partielle Oxidation an  $\text{Co}^{3+}$  eher unwahrscheinlich. Vielmehr ist wie bei den Pulverproben in der Literatur davon auszugehen, dass die Reaktivität durch den Oberflächensauerstoff zustande kommt.

Zusammenfassend kann bei der Adsorption von Ammoniak auf  $\text{LiCoO}_2$  molekulare sowie dissoziative Adsorption beobachtet werden. Im Gegensatz zu Pulverproben tritt hier dissoziative Adsorption auf, welche wahrscheinlich durch Defekte an der Probenoberfläche oder der höheren Oberflächenreaktivität der in-situ transferierten Probe zustande kommt. Wegen der schwachen Reaktivität von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{LiCoO}_2$  werden nicht die Metallatome an der Oberfläche, sondern Oberflächensauerstoffe als reaktive Zentren identifiziert.

## 7.4. Adsorption von Dimethyl- und Diethylcarbonat

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die Ergebnisse von Adsorptionsexperimenten, welche die Charakterisierung der Probenoberfläche erlaubten, durchgeführt wurden, werden im Folgenden die üblichen Bestandteile der Batterieelektrolyte genauer untersucht. Wie bei den lithiierten Siliziumschichten wurden hierfür Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat und Dimethylsulfoxid verwendet.

Zunächst werden in diesem Abschnitt die Adsorptionsexperimente der linearen Carbonate Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat beschrieben. Da beide Experimente nach demselben Reaktionsmechanismus ablaufen, werden diese gemeinsam diskutiert. Die hier diskutierten SXP-Spektren basieren auf Messungen von Dirk Becker [20, 238]. In dessen Publikationen wurden jedoch keine Fits der Sauerstoff- und Kohlenstoffspektren durchgeführt, sondern nur das Banddiagramm bestimmt. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit mithilfe von Fits der C1s- und O1s-Spektren sowie zusätzlicher HREEL-Spektren mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert.

In Abbildung 7.11 ist die Entwicklung der Li1s-, O1s- und C1s-Signale sowie das Valenzband mit der Adsorption von DEC gezeigt. Das reine  $\text{LiCoO}_2$  zeigt die Lithiumkomponente bei 53,9 eV (Oberflächenkomponente bei 54,7 eV), die Sauerstoffkomponente bei 528,7 eV (Oberflächenkomponente bei 530,3 eV) und die Cobaltkomponente bei 778,7 eV. Mit der Adsorption werden weitere Signale beobachtet.

Zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurde für die ersten Adsorptionsschritte Fits für die Kohlenstoff- und Sauerstoffspektren durchgeführt, welche in Abbildung 7.12 gezeigt sind. Zur besseren Unterscheidbarkeit von den Substratanteilen wurden im Falle der Sauerstoffemission Differenzspektren zum reinen Substrat gebildet. Hierfür wurde angenommen, dass das Verhältnis der beiden Sauerstoffkomponenten von  $\text{LiCoO}_2$  konstant bleibt.

Das Kohlenstoffspektrum vor der Adsorption weist keinen Kohlenstoff auf. Mit der Adsorption treten vier Komponenten auf. Drei Komponenten bei 285,0 eV, 286,5 eV und 290,2 eV nehmen dabei mit steigender Bedeckung zu, während die Komponente bei 289,1 eV nahezu konstant bleibt und daher einer Chemisorption oder Zersetzung des DEC zugeordnet wird. Im Gegensatz zu den physisorbierten Komponenten besitzt die Komponente bei 289,1 eV eine um 0,4 eV höhere Halbwertsbreite. Wahrscheinlich ist daher, dass es sich hier um mehrere Komponenten mit leicht unterschiedlichen chemischen Umgebungen handelt. Typischerweise werden Komponenten in diesem Bereich Kohlenstoffatomen in der Umgebung von zwei Sauerstoffatomen (zum Beispiel Esterverbindungen) oder Semicarbonaten zugeordnet [239].

Für eine eindeutige Zuordnung wurde eine dicke Schicht DEC auf Gold adsorbiert, um die physisorbierten Spezies zu identifizieren. Diese Messungen wurden am Daisy FUN durchgeführt und sind in Abbildung 7.13 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die wegen der hohen Schichtdicken auftretenden Aufladungseffekte von 3,5 eV korrigiert. Im Kohlenstoffsignal von DEC auf Gold werden drei Komponenten bei 285,0 eV, 286,7 eV und 290,5 eV beobachtet. Diese Komponenten zeigen ein Verhältnis von 2:2:1 und können dementsprechend dem Methylokohlenstoff, dem Ethylokohlenstoff und dem Carbonatkohlenstoff von DEC zugeordnet werden, wie auch farblich in der Grafik gezeigt ist. Alle drei Komponenten treten auch auf Lithiumcobaltoxid auf, sodass die Physisorption von DEC einen entscheidenden Beitrag zu den Spektren liefert. Allerdings stimmt das erwartete Verhältnis nicht mit der Messung überein, was darauf hinweist, dass in der Komponente bei niedrigen Bindungsenergien Beiträge von chemisorbierten oder zersetzten Molekülen enthalten sein müssen.

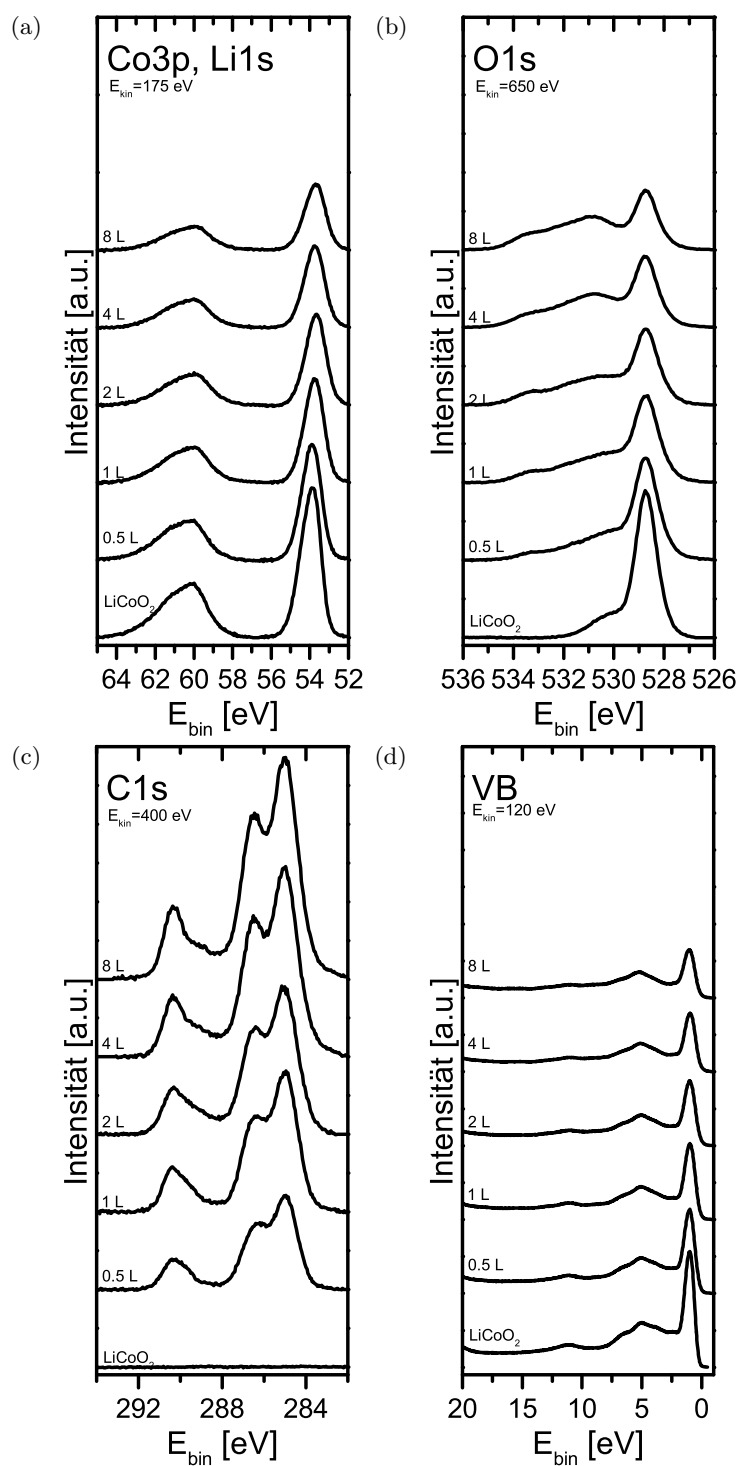


Abbildung 7.11.: XP-Spektren der Adsorption von DEC auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

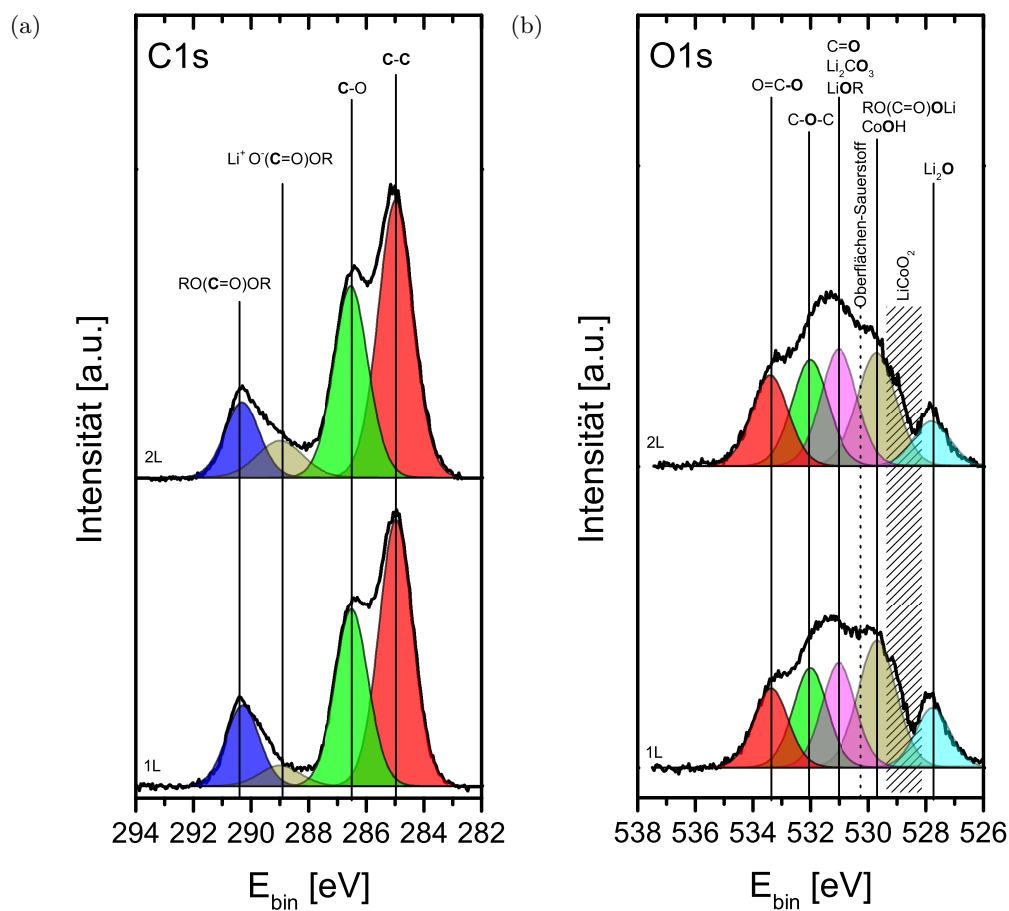


Abbildung 7.12.: Fit der XP-Spektren von Kohlenstoff und Sauerstoff bei niedrigen Bedeckungen (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

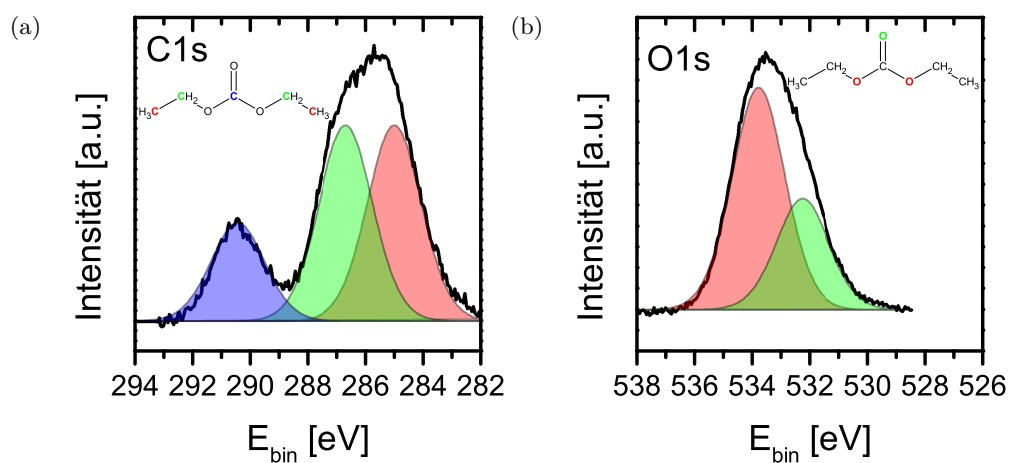


Abbildung 7.13.: Referenzmessung von DEC auf Gold (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten um  $3.5\text{ eV}$  verschoben, um auftretende Aufladungseffekte zu korrigieren.

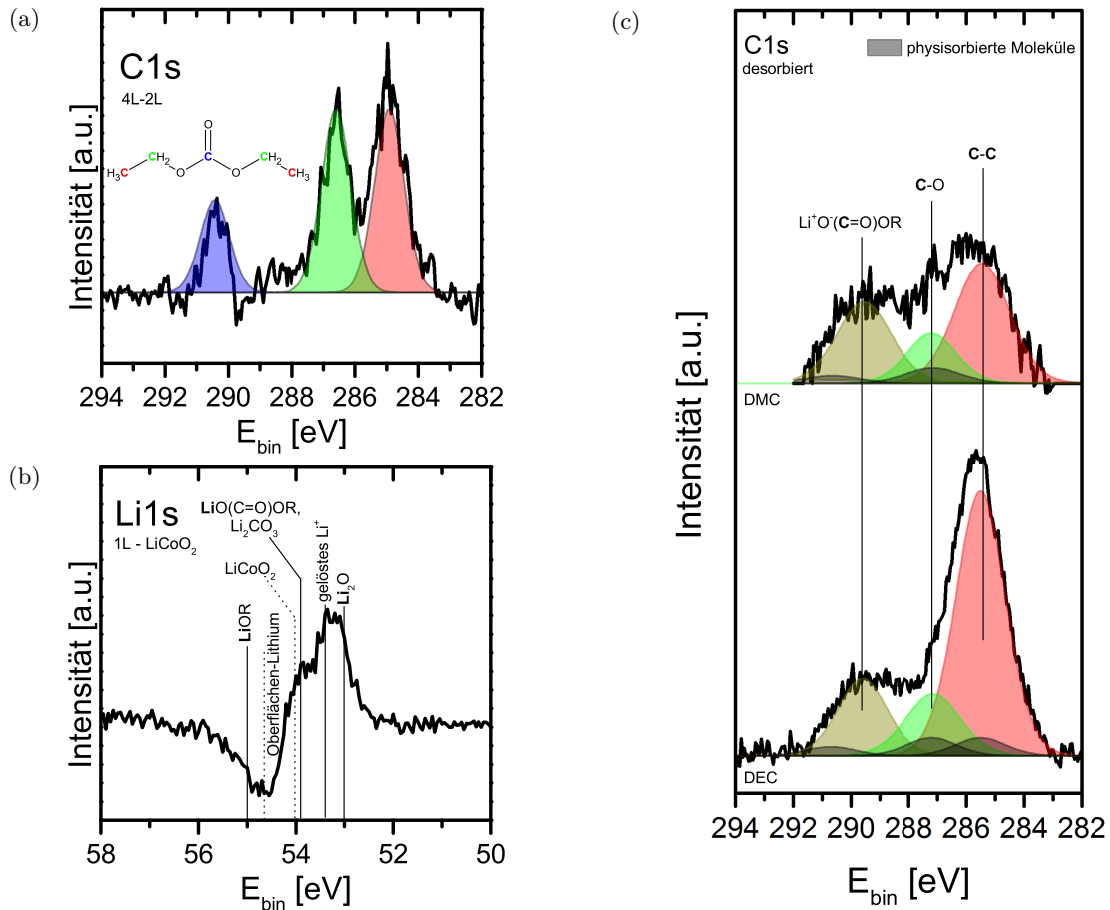


Abbildung 7.14.: (a) XP-Differenzspektrum vom Kohlenstoffsignal des 4L und des 2L-Schritts. (b) XP-Differenzspektrum vom Kohlenstoffsignal des 1L-Schritts und der unbehandelten Probe. (c) Vergleich der Kohlenstoffspektren von DMC und DEC nach der Desorption (gemessen nach den HREELS-Adsorptionsexperimenten am Daisy FUN). Alle Spektren wurden bei einer Substrattemperatur von  $-180^\circ\text{C}$  aufgenommen.

Im Sauerstoffspektrum von DEC auf Gold treten zwei Komponenten in einem 2:1-Verhältnis auf. Diese werden bei 532,3 eV und 533,8 eV beobachtet und dem C=O Sauerstoff und dem C–O–C Sauerstoff zugeordnet. Auf  $\text{LiCoO}_2$  können diese Komponenten bei 532,0 eV und 533,4 eV beobachtet werden, allerdings nicht in einem Verhältnis von 2:1. Dies weist darauf hin, dass neben der Physisorption von DEC weitere Beiträge durch chemisorbierte Spezies bei diesen Energien auftreten. Außerdem werden in den Spektren weitere Komponenten bei 531,0 eV, 529,7 eV und 527,8 eV beobachtet. Berücksichtigt man die üblicherweise auftretenden Reaktionen von Diethylcarbonat [24, 239], so kommen für die Komponente bei 531,0 eV C=O Gruppen,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  oder LiOR in Frage. Die Komponente bei 527,8 eV kann Lithiumoxid zugeordnet werden [138, 194, 240]. Der Ursprung der Komponente bei 529,7 eV ist dagegen nicht eindeutig, hier treten typischerweise Lithiummethylcarbonat [241] oder Cobalhydroxid [24] auf.

Ausgehend von den gezeigten Spektren kann auf eine Kombination von Physisorption und Chemisorption geschlossen werden. Es zeigt sich, dass die Chemisorption nur innerhalb der ersten Adsorptionsschritte bis 2L stattfindet, bevor in den folgenden Schritten nur

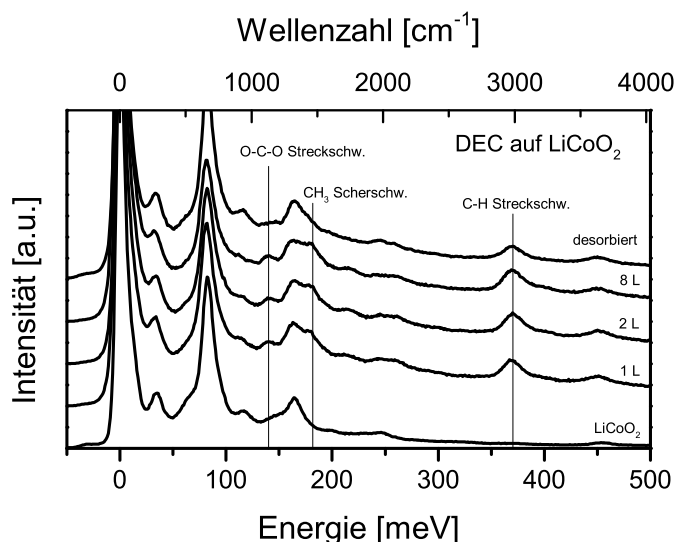


Abbildung 7.15.: HREEL-Spektren der Adsorption von DEC auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

noch Physisorption stattfindet. Dies sieht man auch in Abbildung 7.14a, wo das Differenzspektrum des Kohlenstoffsignals zwischen dem Adsorptionsschritt bei 4 L und 2 L gezeigt ist: Hier können nur die drei Komponenten von DEC beobachtet werden, aber keine chemisorbierten Komponenten beobachtet werden.

Während des Experiments können außerdem Änderungen im Lithiumspektrum beobachtet werden, wie der Vergleich des zweiten Adsorptionsschritts mit dem reinen Substrat (normiert auf die Intensität des Cobaltsignals) in Abbildung 7.14b zeigt. Hier zeigt sich die Bildung neuer Komponenten bei niedrigen Bindungsenergien. Diese werden gelöstem Lithium oder Lithiumoxid zugeordnet. Außerdem werden weitere Reaktionen mit Lithium beobachtet, die später detailliert beschrieben werden. Solche Reaktionen gehen mit einem Transfer von Lithium-Ionen vom Substrat ins Adsorbat einher. Dieser Transfer kann im Experiment beobachtet werden, da die Intensität des Lithiumsignals weniger stark abnimmt als die Intensität des Cobaltsignals.

Nach dem Abschluss der Adsorptionsexperimente wurden die Proben auf Raumtemperatur gelagert und erneut vermessen. Die XPS-Messungen (gemessen am Daisy FUN) sind für die Adsorptionsexperimente von DEC und DMC in Abbildung 7.14c zusammengefasst. Beide Lösungsmittel zeigen die gleichen auftretenden Emissionen. Wie erwartet geht die Intensität der physisorbierten Spezies zurück und es verbleiben drei chemisorbierte Komponenten an der Oberfläche. Diese liegen bei 290,1 eV, 287,1 eV und 285,0 eV. Auffällig ist hierbei, dass die aliphatische Komponente bei 285 eV für DEC deutlich ausgeprägter ist als für DMC.

Zur weiteren Untersuchung der Reaktionen an der Grenzfläche wurde ein Adsorptionsexperiment am HREELS durchgeführt. Die dazugehörigen Spektren für DEC sind in Abbildung 7.15 gezeigt. Für das unbehandelte Substratmaterial wurden dieselben Komponenten, die bereits in Kapitel 4.5 diskutiert wurden, beobachtet. Anders als bei den Adsorptionsexperimenten auf lithiiertem Silizium machen die Substratbanden auch nach der Adsorption einen wesentlichen Anteil des Spektrums aus. Daher wurde für die Auswertung



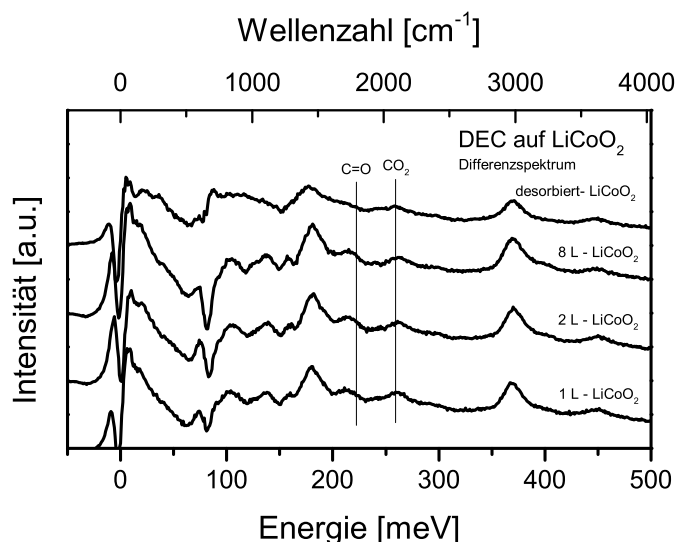


Abbildung 7.16.: HREEL-Differenzspektren der Adsorption von DEC auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

der Spektren nicht nur der Untergrund abgezogen, sondern zusätzlich Differenzspektren gebildet (vgl. Abbildung 7.16), um neu auftretende Schwingungsmoden zu identifizieren. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass aufgrund des Intensitätsrückgangs der Fuchs-Kliwer-Phononen in dem Bereich der Fuchs-Kliwer-Phononen keine Aussagen über neue Moden getroffen werden können. Trotzdem können wesentliche Informationen über die Grenzfläche aus dem Experiment gewonnen werden.

So kann man in Abbildung 7.16 neue Moden bei 139 meV, 179 meV, 216 meV und 364 meV beobachten. Die Moden stammen - wie in Tabelle 6.4 gezeigt - von C-H und C=O Schwingungen. Diese nehmen mit zunehmender Exposition zu, gehen aber nach der Desorption nicht vollständig zurück, da chemisorbierte Spezies, die C-H Bindungen enthalten, auf der Oberfläche zurückbleiben. Eine Ausnahme bildet die C=O Streckschwingung bei 216 meV, welche nach der Desorption vollständig verschwindet. Mögliche Ursachen für diesen Rückgang können die präferentielle Ausrichtung der chemisorbierten Moleküle oder Oberflächenreaktionen sein, bei der die C=O Schwingungen involviert sind.

Neben den Schwingungen, die bei der Physisorption auf Gold auftraten, kann auch eine weitere Mode bei 260 meV nachgewiesen werden. Diese kann wie in den vorherigen Experimenten der C=O Streckschwingung von  $\text{CO}_2$  zugeordnet werden, welches als Reaktionsprodukt bei der Chemisorption entsteht. Da in den XP-Spektren kein Anteil an  $\text{CO}_2$  identifiziert werden kann, ist von einer weiteren Reaktion des  $\text{CO}_2$  auszugehen.

Ein analoges Bild ergibt sich auch bei der Adsorption von DMC auf  $\text{LiCoO}_2$ . Die Ergebnisse dieser HREELS-Messungen sind in den Differenzspektren in Abbildung 7.17 zusammengefasst. Auch hier sind die Fuchs-Kliwer-Phononen Hauptbestandteile der Spektren. Wie für DEC, tritt auch hier die Bande von  $\text{CO}_2$  auf und die C=O Schwingung ist nach der Desorption verschwunden. Da sowohl in den Komponenten der XP-Spektren als auch in den HREEL-Spektren dieselben Effekte beobachtet werden, kann von demselben Reaktionsmechanismus für beide Moleküle ausgegangen werden.

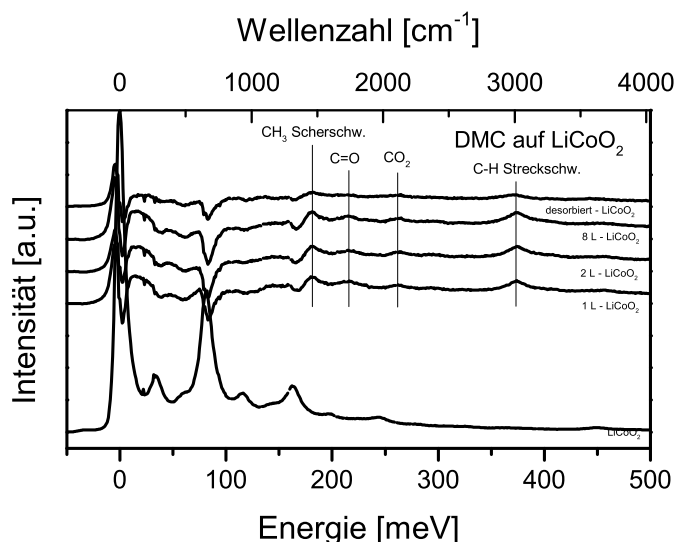


Abbildung 7.17.: HREEL-Spektrum von  $\text{LiCoO}_2$  sowie Differenzspektren der Adsorption von DMC auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

Im Folgenden wird ein gemeinsamer Reaktionsprozess beschrieben. Hierbei werden zunächst mögliche Wechselwirkungen von DEC und DMC mit  $\text{LiCoO}_2$  und anschließend mögliche Reaktionspfade diskutiert.

Als mögliche Wechselwirkung zwischen DEC beziehungsweise DMC und  $\text{LiCoO}_2$  kommt eine kovalente Wechselwirkung in Frage. Eine kovalente Wechselwirkung zwischen Molekülen und oxidischen Oberflächen führt im Fall einer molekularen Chemisorption zu neuen Orbitalen, welche in Form neuer Beiträge oder Verschiebungen im Valenzband beobachtet werden können [79]. Daher wird das Valenzband im Weiteren genauer diskutiert. Ausgehend vom mit SXPS gemessenen Valenzband von DEC auf Lithiumcobaltoxid wurden in Abbildung 7.18a Differenzspektren der jeweiligen Adsorptionsschritte bestimmt, da die Unterschiede in den Ursprungsspektren sehr klein sind (vgl. Abbildung 7.11). Hierfür wurden die Spektren auf das Minimum bei 2,5 eV normiert. Aus den Spektren kann das HOMO-Energieniveau von DEC zu 5,1 eV bestimmt werden (rote Linie). Beim ersten Adsorptionsschritt und nach der Desorption wird außerdem ein zusätzlicher Zustand zwischen 3 eV und 4 eV beobachtet. Analoge Ergebnisse wurden mit Messungen mit einer HeI-Lampe am Daisy FUN erzielt. In Abbildung 7.18b sind die Valenzbandspektren des Ursprungsmaterials, der Messung nach der Desorption sowie ein Differenzspektrum und ein Referenzspektrum von physisorbiertem DEC dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Referenzspektrum an die Bindungsenergie des Differenzspektrums angepasst, um Aufladungseffekte zu korrigieren. Man erkennt im Differenzspektrum ebenfalls einen zusätzlichen Beitrag unterhalb des HOMO-Levels von DEC. Dieser weist einen vergleichbaren Abstand zum HOMO-Niveau von DEC auf wie in der Messung am Synchrotron.

Als Ursprung des zusätzlichen Zustands, der bei kleineren Energie wie das HOMO-Level liegt, können Reaktionsprodukte wie Lithiumoxid oder Lithiumcarbonat ausgeschlossen werden. Diese Produkte liegen, wie die Messungen in Kapitel 5 zeigten, bei höheren Bindungsenergien. Es ist daher wahrscheinlich, dass dieser Zustand durch die Wechselwirkung

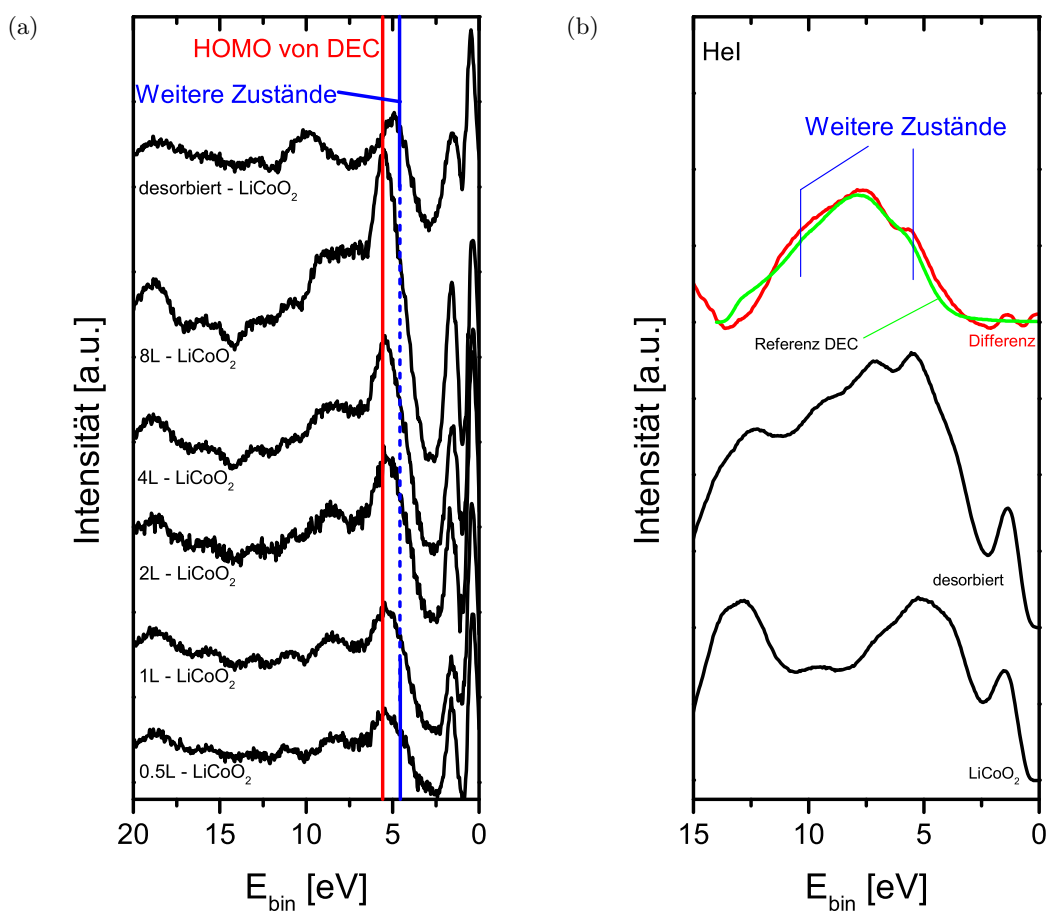


Abbildung 7.18.: Differenzspektren des Valenzbandes (a) aus den Valenzbanddaten mit  $E_{\text{kin}} = 120 \text{ eV}$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ) und (b) HeI am Daisy FUN (gemessen bei Raumtemperatur).

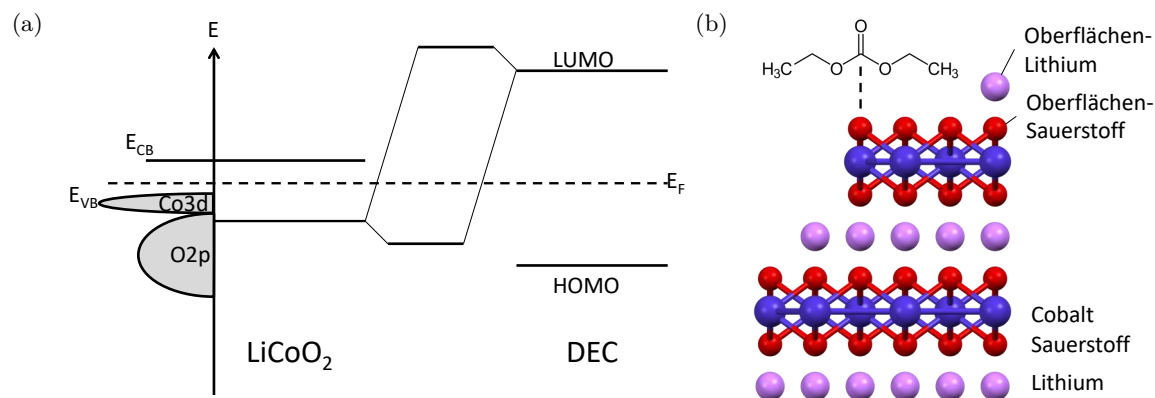


Abbildung 7.19.: (a) Molekularorbitale von DEC und  $\text{LiCoO}_2$ . (b) Nukleophiler Angriff des  $\text{LiCoO}_2$ -Sauerstoffs auf DEC. Es ist wahrscheinlich, dass ein solcher Angriff bevorzugt an Stufenkanten oder Korngrenzen stattfindet.

des Moleküls mit der  $\text{LiCoO}_2$ -Oberfläche zustande kommt und somit ein teilweiser Elektronentransfer vom  $\text{LiCoO}_2$  ins Adsorbat stattfindet. Wie im vorherigen Abschnitt bei der Adsorption von Ammoniak gezeigt, sind Oberflächensauerstoffe die typischen Reaktionszentren der  $\text{LiCoO}_2$ -Oberfläche. Daher können die Zustände als kovalente Wechselwirkung zwischen den sauerstoffdominierten Zuständen von  $\text{LiCoO}_2$  mit den LUMO-Zuständen von DEC (bzw. DMC) verstanden werden, wie in Abbildung 7.19a und 7.19b gezeigt. Berücksichtigt man die bereits gezeigten Ergebnisse dieser Grenzfläche, kann eine kovalente Bindung durch einen nukleophilen Angriff des Sauerstoffs von  $\text{LiCoO}_2$  stattfinden, wie von Gauthier *et. al.* beschrieben wurde [18]. Es ist anzunehmen, dass ein nukleophiler Angriff bevorzugt am Carbonatkohlenstoff stattfinden wird.

Ein solcher Angriff verändert die chemische Umgebung der C=O Bindung und kann somit den Intensitätsrückgang der C=O Schwingung im HREELS bei geringen Adsorptionsgraden und nach der Desorption erklären. Außerdem kann eine solche Wechselwirkung zu Verschiebungen der Bindungsenergien führen. So beobachteten Papp *et. al.* Verschiebungen der Bindungsenergien des Atoms, an dem typischerweise die Chemisorption stattfindet. Dort wurden Verschiebungen von 0,6 eV in den C1s-Spektren bei der Adsorption von Cyclohexen auf Ni(110) beobachtet [242]. Somit könnte die molekulare Verschiebung das neue Signal bei 289,1 eV erklären. Außerdem könnten aus diesem Effekt auch Teile der zusätzlichen Sauerstoffkomponenten resultieren. Allerdings ist es unwahrscheinlich, dass alle zusätzlichen Komponenten im Sauerstoffspektrum durch die kovalente Bindung zustande kommen.

Betrachtet man die Darstellung des nukleophilen Angriffs von Gauthier *et. al.* [18], fällt eine unterschiedliche Orientierung des  $\text{LiCoO}_2$  zwischen diesen Berechnungen und den hier verwendeten Proben auf. Es ist dabei denkbar, dass sich unterschiedliche Reaktivitäten für die verschiedenen Orientierungen ergeben: So tritt eine vergleichbare Oberfläche, wie von Gauthier gezeigt, bei polykristallinem, (003)-orientiertem  $\text{LiCoO}_2$  nur an Stufenkanten oder durch die Kippung der Kristallite auf. Da die Intensität der Komponenten, welche dem nukleophilen Angriff zugeordnet werden, bei den hier untersuchten Proben schwach ist, ist es wahrscheinlich, dass bei (003)-orientiertem  $\text{LiCoO}_2$  nicht alle Oberflächensauerstoffe hierzu beitragen.

Wie bereits erwähnt, kann ein nukleophiler Angriff nicht alle zusätzlichen Sauerstoffkomponenten erklären. Daher wurden zur Untersuchung der weiteren möglichen Effekte gängige Reaktionen in der Literatur herangezogen. Dort wurde beispielsweise beobachtet, dass lineare Carbonate mit Lithium unter der Abspaltung der Alkylgruppe zu Lithiumalkylcarbonaten reagieren [66, 241]. Dies kann den beobachteten Überschuss von Lithium von bis zu 15 Prozent gegenüber dem Cobaltsignal, welcher mit einem Lithiumtransfer ins Adsorbat begründet wurde, erklären. Somit ist anzunehmen, dass neben dem partiellen Elektronentransfer beim nukleophilen Angriff auch ein vollständiger Elektronentransfer stattfindet und eine Reaktionsschicht ausgebildet wird. Da sich keine Änderungen in den Cobaltspektren ergeben, muss diese Reaktion hauptsächlich durch deinterkaliertes Lithium aus tieferen Schichten zustande kommen.

Für eine detaillierte Untersuchung wird das Lithium-Differenzspektrum (Abbildung 7.14b) erneut betrachtet. Wie bereits beschrieben, wird bei niedrigen Energien Lithiumoxid

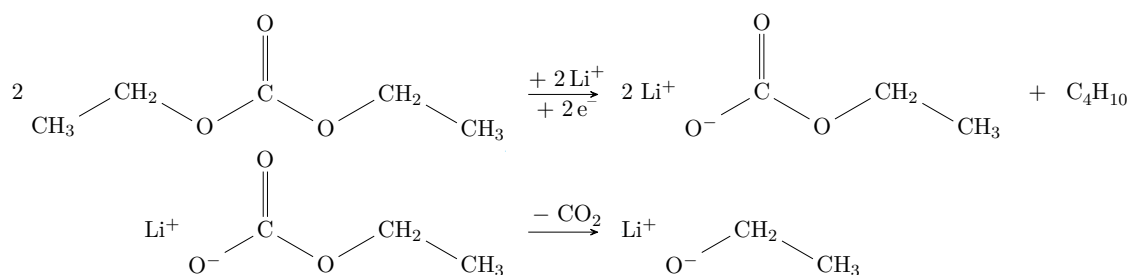
sowie gelöstes Lithium erwartet. Da die Intensität in diesem Bereich nach der Desorption um 60 Prozent gegenüber dem 1 L-Adsorptionsschritt zurückgeht, aber nicht vollständig verschwindet, ist von einer Mischung beider Komponenten auszugehen. Außerdem werden in dem Lithium-Differenzspektrum bei Energien, die größer als 54 eV sind, weitere Bestandteile beobachtet. Diese komplexe Struktur weist auf die Existenz weiterer Komponenten hin, die jedoch aus diesem Differenzspektrum nicht eindeutig identifiziert werden können. Als mögliche Ursachen kommen folgende Produkte in Frage:

- **Lithiumcarbonat:**  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tritt im Li1s-Spektrum typischerweise bei ähnlichen Bindungsenergien wie die Komponente von  $\text{LiCoO}_2$  auf [177, 240] und kann daher nicht eindeutig identifiziert werden.
- **Lithiumalkylcarbonat:** Lithiumalkylcarbonate werden ebenfalls bei identischen Bindungsenergien wie Lithiumcarbonat gefunden [239] und überlappen somit ebenfalls mit dem Signal von Lithiumcobaltoxid.
- **Lithiumalkoxide:** Lithiumalkoxide werden bei vergleichbaren Bindungsenergien wie die Oberflächenkomponente von Lithiumcobaltoxid beobachtet [24]. Da die Intensität Oberflächenkomponente mit der Adsorption zurückgeht, ist es möglich, dass neue Komponenten in diesem Bereich nicht nachgewiesen werden können.

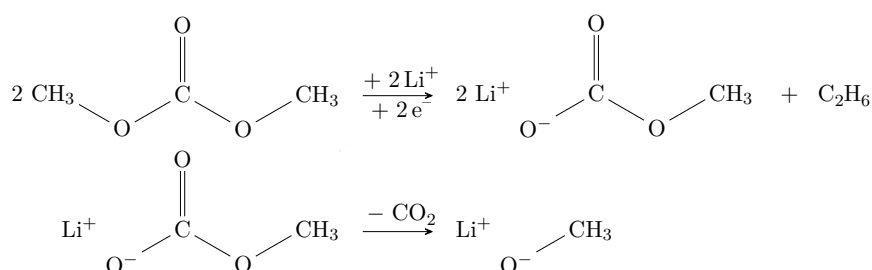
Um die möglichen Reaktionskandidaten zu verifizieren, werden die möglichen Reaktionsprodukte mit den zusätzlichen Komponenten im Sauerstoff- und Kohlenstoffspektrum verglichen.

So werden Lithiumalkylcarbonate im C1s-Spektrum bei niedrigeren Bindungsenergien wie die Carbonatgruppe intakter DEC-Moleküle erwartet [241]. Deshalb könnte dieses Reaktionsprodukt zur chemisorbierte Komponente bei 289,1 eV beitragen. Außerdem können Lithiumalkylcarbonate zu einer Abweichung des 2:1 Verhältnisses im Sauerstoffspektrum führen, da bei Lithiumalkylcarbonaten nur noch eine C–O–C Bindung anstelle von zwei Bindungen vorhanden ist. Zusätzlich ist dafür eine neue Komponente der C–O–Li Gruppe zu erwarten. Nach Zhuang *et. al.* ist diese Komponente im Vergleich zu C–O–C Sauerstoff bei 2 eV niedrigeren Bindungsenergien zu erwarten [241]. Dies kann den Ursprung der Komponente bei 529,7 eV im Sauerstoffspektrum erklären.

Aus den HREEL-Spektren konnte außerdem die Bildung von  $\text{CO}_2$  nachgewiesen werden. Dieses kann für Diethylcarbonat durch eine Zersetzung des Lithiumalkylcarbonats gemäß folgender Reaktionsgleichung entstehen:

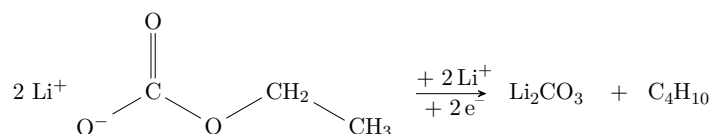


Analog hierzu ergibt sich die Reaktionsgleichung für Dimethylcarbonat:



Lithiumalkoxide werden in den XP-Spektren von Sauerstoff und Kohlenstoff bei 531,0 eV bzw. 286,5 eV erwartet. An diesen Positionen können in den jeweiligen Spektren Emissionen beobachtet werden, was das Auftreten der Reaktionsprodukte bekräftigt.

Da in den XP-Spektren keine Komponente von  $\text{CO}_2$  nachgewiesen werden konnte, ist weiterhin davon auszugehen, dass das  $\text{CO}_2$  nicht stabil ist, sondern weiter reagiert. Von einem thermodynamischen Standpunkt ist die Reaktion zu Lithiumcarbonat aufgrund hoher negativer Bindungsenthalpien wahrscheinlich. Zudem kann  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  die Komponente bei 531,0 eV im O1s-Spektrum erklären, da  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei dieser Bindungsenergie beobachtet werden kann (vgl. Kapitel 5.2). Es ist ebenfalls möglich, dass  $\text{LiCoO}_2$  durch eine weitere Reaktion eines Lithium-Ions mit Lithiumalkylcarbonat gebildet wird:



Eine solche Reaktion wurde auf lithiiertem Silizium ausgeschlossen, da der doppelt gebundene Sauerstoff des Lösungsmittelmoleküls zur Bildung von Lithiumoxid beigetragen hat, welche dort die dominierende Reaktion war.

Der Reaktionsmechanismus erlaubt die Beschreibung aller auftretenden Signale und wurde zudem in der Literatur in vergleichbaren Systemen beobachtet [243]. Die Abspaltung der Alkylgruppe erklärt zudem die Kohlenstoffspektren nach der Desorption (vgl. Abbildung 7.14c). Hier wurde für DMC eine halb so große aliphatische Kohlenstoffkomponente wie für DEC nachgewiesen. Dies lässt sich damit begründen, dass bei DMC nur eine Methylgruppe abgespalten wird, während für DEC eine Ethylgruppe abgespalten wird. Außerdem entspricht das Verhältnis der Summe von  $\text{LiO}(\text{C}=\text{O})\text{OR}$  und  $\text{LiOR}$  zu der C–C Komponente wie erwartet für DMC nahezu eins, während für DEC ein Verhältnis von zwei beobachtet wird, wie dies gemäß der obenstehenden Reaktionsgleichungen erwartet wird.

Somit beinhalten diese Spektren Beiträge von Lithiumoxiden, Lithiumalkylcarbonaten und Lithiumalkoxiden. Außerdem ist es möglich, dass weitere, komplexere Reaktionen auftreten, welche bei der Adsorption von DMC auf reinem Lithium bei erhöhten Temperaturen beobachtet wurde [243]. Da die hier beschriebenen Experimente bei tiefen Temperaturen stattgefunden haben, werden solche Komponenten aber nicht in nennenswertem Ausmaß erwartet.

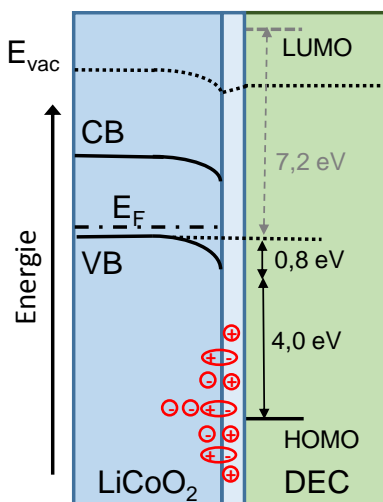


Abbildung 7.20.: Banddiagramm der Grenzfläche zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und DEC. Der HOMO-LUMO-Abstand von DEC beträgt etwa 12 eV [32] (nach [20]).

Untersuchungen der SEI-Bildung von linearen Carbonaten mit Lithiumcobaltoxid wurden bereits mit verschiedenen Untersuchungsmethoden durch das Tränken des Kathodenmaterials in das Lösungsmittel durchgeführt. Carrillo Solano untersuchte ebenfalls per RF-Magnetron-Sputtern hergestellte Schichten, welche in DEC getränkt wurden und führte Untersuchungen mit XPS durch. Dort konnten drei Komponenten im Kohlenstoffspektrum bei 285,0 eV, 286,5 eV und 288,9 eV beobachtet werden. Die erste Komponente ist hierbei die intensitätsstarke Komponente und kommt durch Kontaminationen mit Kohlenwasserstoffen zustande. Die weiteren Komponenten wurden Kohlenstoff in der Umgebung von einem bzw. zwei Sauerstoffatomen zugeschrieben [23].

Liu *et. al.* untersuchten nanokristallines  $\text{LiCoO}_2$ , welches in DMC getränkt wurde. Untersuchungen mit Infrarotspektroskopie ergaben dort die Signale, die der Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sowie der C=O Schwingung, die der Bildung von Lithiummethylcarbonaten (oder komplexeren Verbindungen) zugeordnet wurden [244]. Der Nachweis der C=O Schwingung stellt jedoch keinen eindeutigen Nachweis für Lithiummethylcarbonat dar, da ebenfalls andere Moleküle, wie beispielsweise schwach gebundenen DEC-Moleküle zu dieser Signatur führen können.

Im Gegensatz zu den in der Literatur gezeigten Messungen bieten die in dieser Arbeit durchgeführten Adsorptionsexperimente den Vorteil, dass bei Raumtemperatur gasförmigen Moleküle wie  $\text{CO}_2$  nachgewiesen werden können, die zur Identifikation des Reaktionsmechanismus beitragen. Hierzu tragen ebenso die Valenzbandspektren bei, die erstmals für die Grenzfläche  $\text{LiCoO}_2$ -DEC diskutiert wurden und auf eine kovalenten Wechselwirkung zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und DEC hinweisen. Außerdem kann durch die schrittweisen Adsorptionsmessungen zusätzlich die Bandanpassung an der Grenzfläche bestimmt werden, welche im Folgenden detailliert beschrieben wird.

Aus der Verschiebung der Kernniveaus kann bei den unterschiedlichen Adsorptionsschritten die Bandverbiegung und der Oberflächendipol bestimmt werden, wie bereits von Becker *et. al.* beschrieben (Abbildung 7.20) [20]. Hierbei tritt eine Bandverbiegung von 0,8 eV nach

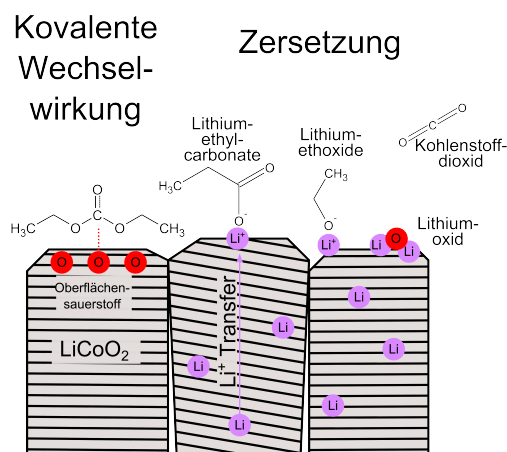


Abbildung 7.21.: Schematische Darstellung der Reaktionsprozesse von DEC auf  $\text{LiCoO}_2$ .

unten im  $\text{LiCoO}_2$  auf. Außerdem wird ein Oberflächendipol  $\delta = 0,5 \text{ eV}$  beobachtet, bei dem sich wie im Falle der Adsorption von Wasser die positiven Ladungen im  $\text{LiCoO}_2$  befindet. Somit kann auch hier die Bildung der Raumladungszone durch den Transfer von positiv geladenen Lithium-Ionen zur Grenzfläche hin erklärt werden. Aus dem Banddiagramm geht ebenfalls ein 4 eV großer Abstand der Valenzbänder hervor. Somit ist hier ein direkter Elektronentransfer aufgrund des großen Abstandes unwahrscheinlich.

Es ergeben sich zusammenfassend zwei Prozesse bei der Adsorption von DEC und DMC auf  $\text{LiCoO}_2$ , welche in Abbildung 7.21 schematisch zusammengefasst sind. Es wurden sowohl Anzeichen für teilweisen als auch für vollen Elektronentransfer gefunden. Der partielle Elektronentransfer in Form einer kovalenten Bindung zwischen der Oberfläche des  $\text{LiCoO}_2$  und des Lösungsmittels kann durch zusätzliche Zustände im Valenzband nachgewiesen werden. Diese Zustände werden der Wechselwirkung von gefüllten Sauerstofforbitalen und ungefüllten Zustände im LUMO des Lösungsmittels zugeschrieben. Diese Wechselwirkung wird als nukleophiler Angriff des Sauerstoffs auf den Carbonatkohlenstoff interpretiert.

Außerdem wird ein vollständiger Elektronentransfer verbunden mit einer Reaktion von mobilen Lithiumionen mit dem Lösungsmittel beobachtet. Hierbei bilden sich lithiumhaltige Phasen wie Lithiumoxide und Lithiumsemicarbonat, die an der Grenzfläche nachgewiesen werden konnten. Durch die Zersetzung der Semicarbonate wird zudem die Bildung von  $\text{CO}_2$  und eines Alkoxids beobachtet.

Zur Abschätzung der Beiträge der Reaktionsprodukte wurden weitere Adsorptionsexperimente von DEC auf  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{ZrO}_2$  durchgeführt. Eine detaillierte Auswertung der Ergebnisse der Adsorption von  $\text{ZrO}_2$  ist in der Arbeit von M. Frericks gegeben [245], mit dem diese Messungen gemeinsam durchgeführt wurden. Exemplarisch sind in Abbildung 7.22 die Spektren des 4L Adsorptionsschritt dieser Materialien im Vergleich mit  $\text{LiCoO}_2$  gezeigt. Während auf Zirkonoxid nur physisorbiertes DEC auftritt, wird bei  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  die zusätzliche Komponente bei 289,1 eV beobachtet. Hierbei wird bei  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wie bei  $\text{LiCoO}_2$  keine Veränderung der Cobaltniveaus beobachtet, sodass von einem Effekt des Oberflächensauerstoffs ausgegangen werden kann. Da diese zusätzliche Komponente bei Cobaltoxid deutlich schwächer ausgeprägt ist wie in Lithiumcobaltoxid ist, macht die



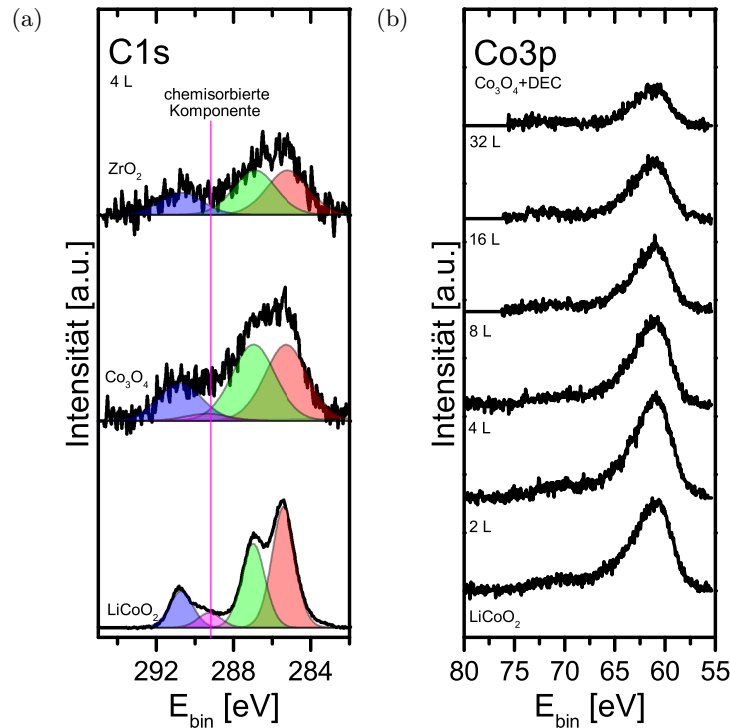


Abbildung 7.22.: (a) Vergleich der XPS-Daten nach der Adsorption von DEC auf  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{ZrO}_2$ . (b) Cobalt-XP-Spektren der Adsorption von DEC auf  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (alle gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

Reaktion mit Lithium den Hauptbestandteil der Komponente bei 289,1 eV aus. Somit zeigt sich, dass der vollständige Elektronentransfer der Hauptprozess an der Grenzfläche ist.

## 7.5. Adsorption von Ethylencarbonat

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Adsorptionsmessung von Ethylencarbonat auf Lithiumcobaltoxid diskutiert. Für dieses Experiment wurde bei einer tiefen Probertemperatur schrittweise EC auf  $\text{LiCoO}_2$  adsorbiert und mit HREELS untersucht. Außerdem wurde vor dem Experiment sowie nach Abschluss des Adsorptionsexperiments eine XPS- und UPS-Messung bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die HREEL-Spektren des unbehandelten  $\text{LiCoO}_2$ , nach der Adsorption verschiedener Mengen von EC und nach der Desorption sind in Abbildung 7.23 gezeigt. Zusätzlich sind diese Spektren zur besseren Vergleichbarkeit mit subtrahiertem Untergrund in Abbildung 7.24 dargestellt.

Die auftretenden Unterschiede sind hier im Vergleich zu dem Adsorptionsexperiment auf lithiiertem Silizium in Abbildung 6.18 deutlich schwächer zu erkennen, da in den Spektren von Lithiumcobaltoxid zusätzlich die intensitätsstarken Fuchs-Kliewer-Phononen auftreten. Die Intensität dieser Schwingungen lässt mit zunehmender Menge an adsorbierten EC wegen der Dämpfung des Substratsignals nach. Von diesem Trend weicht die Komponente bei etwa 330 meV ab. Die Intensität in diesem Bereich steigt sogar während der ersten Adsorptionsschritte an. Da das Intensitätsverhältnis zwischen den verschiedenen Mehrfachschwingungen wie in Kapitel 4.5.3 beschrieben konstant ist [150], muss eine

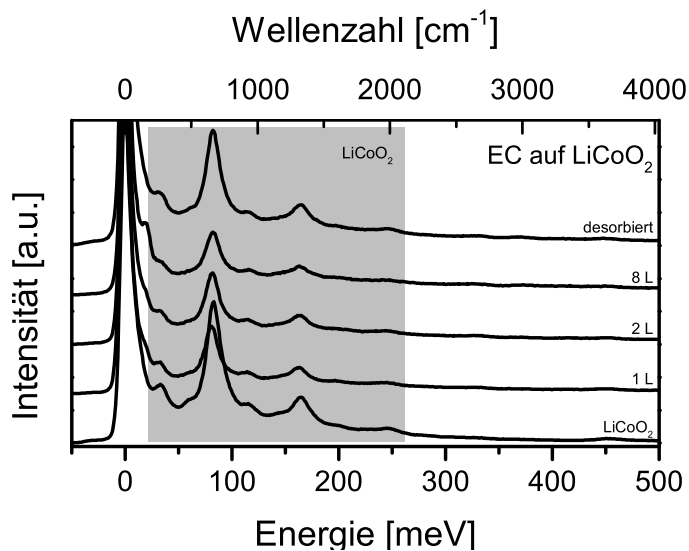


Abbildung 7.23.: HREEL-Spektren der Adsorption von EC auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

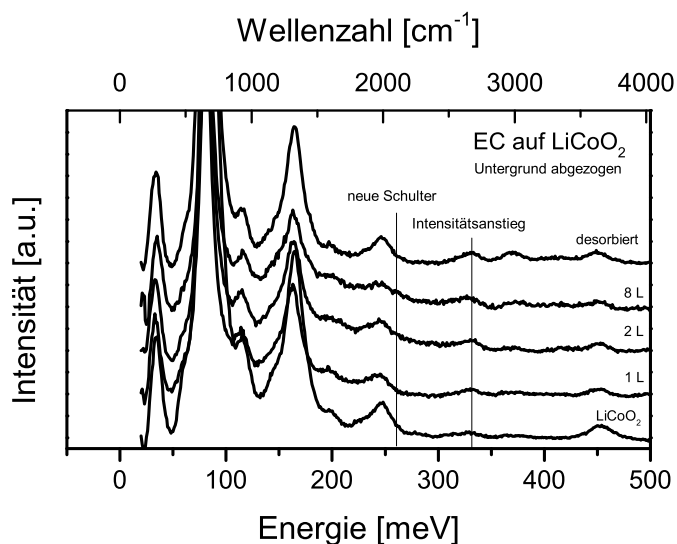


Abbildung 7.24.: HREEL-Spektren der Adsorption von EC auf  $\text{LiCoO}_2$  mit abgezogenem Untergrund (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

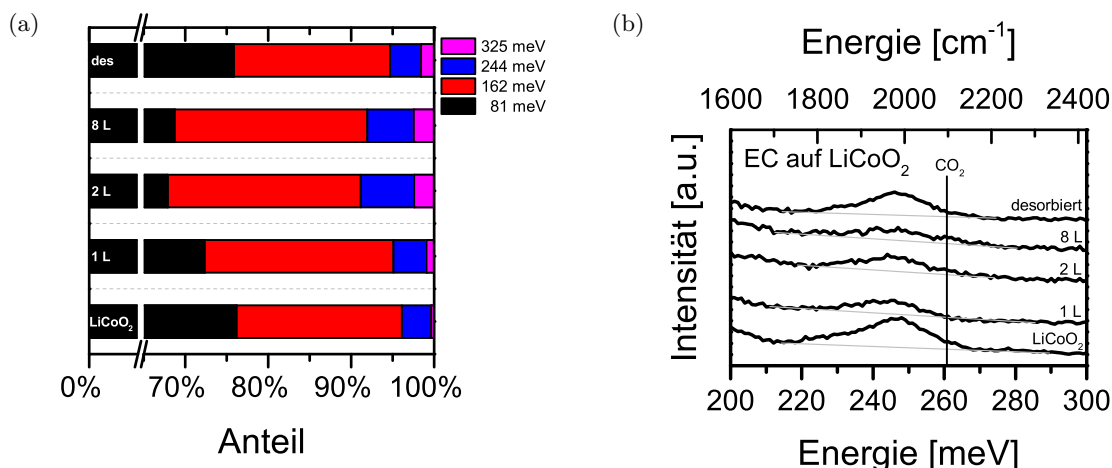


Abbildung 7.25.: (a) Intensitätsverhältnisse in den Energiebereichen des Spektrums, bei denen  $\text{CoO}_6$  Fuchs-Kliwer-Phononen auftreten als Funktion der Bedeckung. (b) Vergrößerter Energiebereich der HREEL-Spektren im Bereich der C=O Streckschwingung von  $\text{CO}_2$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

weitere Schwingungsmode bei einer ähnlichen Energie durch die Adsorption auftreten. Hierfür kommt die in den Messungen an lithiiertem Silizium bei 340 meV beobachtete C–H Streckschwingung von Aldehyden in Frage.

Die Bildung von Aldehyden wurde bei der Adsorption auf  $\text{Li}_x\text{Si}$  durch eine Ringöffnung unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  erklärt. Da dieser Reaktionsmechanismus auch auf Lithiumcobaltoxid möglich ist und eine Komponente, die einer Aldehydgruppe zugeordnet werden kann, nachgewiesen wurde, ist es denkbar, dass derselbe Mechanismus stattfindet.

Um den Reaktionsmechanismus zu bestätigen, müsste auch  $\text{CO}_2$  in den HREEL-Spektren nachweisbar sein. Dieses wird wie bereits in zahlreichen vorherigen Experimenten bei 260 meV erwartet. Ein Nachweis einer Komponente bei dieser Bindungsenergie ist jedoch schwierig, da auch hier eine Fuchs-Kliwer Schwingung ( $3 \times \text{CoO}_6$  bei 244 meV) die schwächeren Adsorptionsschwingungen überdeckt. Daher wurden für dieses Experiment die spektralen Flächen im Energiebereich der  $\text{CoO}_6$  Fuchs-Kliwer-Phononen nach den verschiedenen Adsorptionsschritten bestimmt und in Abbildung 7.25a aufgetragen. Abweichungen in den prozentualen Anteilen der verschiedenen Komponenten im Vergleich zum reinen  $\text{LiCoO}_2$  weisen hierbei auf weitere Komponenten hin.

Zunächst kann hier der Zuwachs der Komponente um 325 meV ( $n = 4$ ) beobachtet werden, welcher bereits in den um den Untergrund korrigierten Spektren deutlich sichtbar war und der zusätzlichen Bande der C–H Schwingung von Aldehyden zugeschrieben wurde. Betrachtet man den Anteil der Komponente bei 244 meV ( $n = 3$ , blau), so fällt auch hier ein deutlicher Intensitätszuwachs auf, der mit der Bildung von  $\text{CO}_2$  begründet werden kann. Dies zeigt sich auch in den vergrößerten Detailspektren in Abbildung 7.25b: Hier ist beim Adsorptionsschritt von 2 L und 8 L eine schwache Komponente bei 260 meV zu erkennen. Somit kann die Bildung von  $\text{CO}_2$  bestätigt werden. Wie bei den vorherigen Experimenten kann von einer weiteren Reaktion des  $\text{CO}_2$  zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ausgegangen werden.

In Abbildung 7.26 sind außerdem die XP-Spektren, welche bei Raumtemperatur vor und

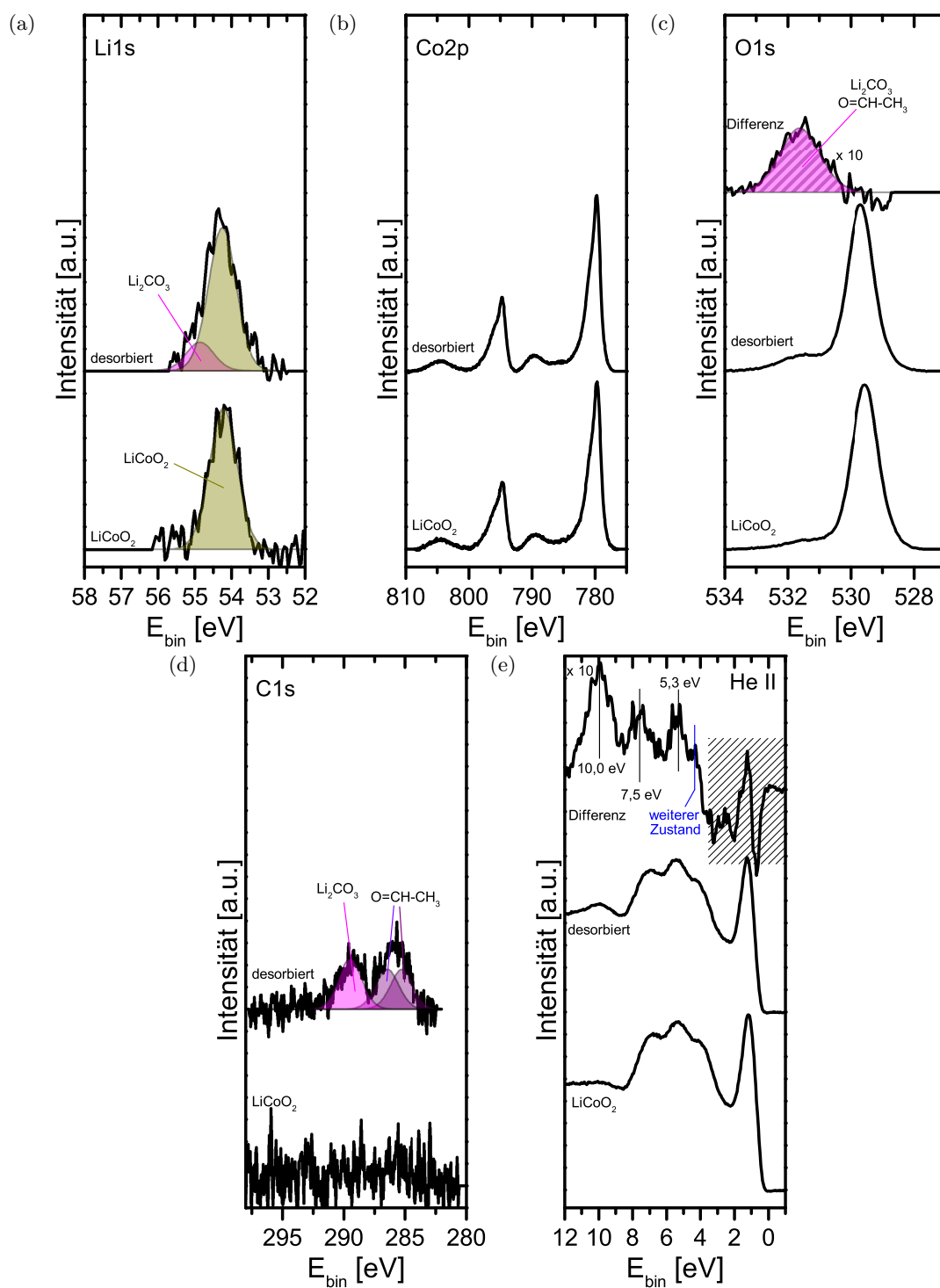


Abbildung 7.26.: XP-Spektren der Adsorption von EC auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei Raumtemperatur).

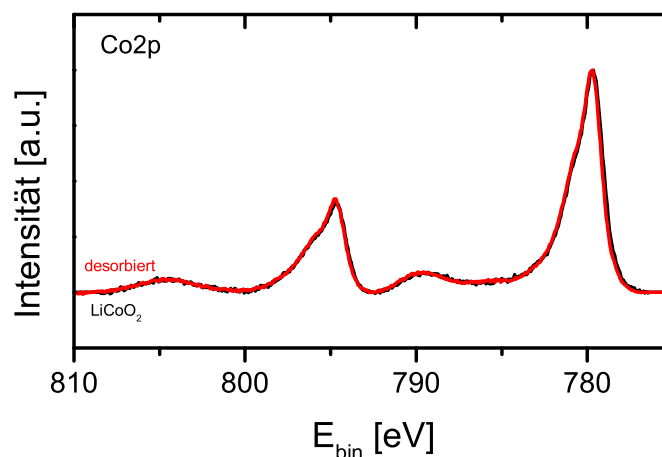


Abbildung 7.27.: Vergleich der normierten Co2p-Emission in den XP-Spektren bei der Adsorption von EC auf LiCoO<sub>2</sub> (gemessen bei  $-180^{\circ}\text{C}$ ).

nach dem Experiment gemessen wurden, gezeigt. Im Cobalt-Spektrum wird hierbei keine signifikante Änderung der Oxidationsstufen beobachtet, wie Abbildung 7.27 zeigt. Somit findet keine nennenswerten strukturellen Änderungen im LiCoO<sub>2</sub> statt.

Im Kohlenstoffspektrum wird bei nach der Adsorption dieselbe Signatur wie auf lithiiertem Silizium beobachtet. Aufgrund von Aufladungseffekten bei der Adsorption auf Li<sub>x</sub>Si werden hier die Emissionen bei geringeren Bindungsenergien beobachtet, die Bindungsenergieabstände bleiben jedoch identisch. Die Emissionen bei 285,3 eV und 286,5 eV werden gemäß der Zuordnung in Kapitel 6.5 Acetaldehyd zugeordnet, die Emission bei 289,6 eV Lithiumcarbonat.

Im Sauerstoffsignal tritt nach der Desorption eine weitere Komponente auf, die nicht vom Lithiumcobaltoxid stammt. Diese kann anhand des Differenzspektrums bei 531,6 eV identifiziert werden. Wie im Grenzflächenexperiment LiCoO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> stammt diese Komponente von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Die Komponente des Aldehyds wird im Sauerstoffsignal an derselben Position erwartet, da die Bindungsenergien von Carbonaten und Aldehyden nahezu identisch sind [218]. Daher können diese Komponenten im O1s-Spektrum nicht voneinander getrennt werden. Die Bildung weiterer Komponenten, wie beispielsweise Lithiumoxid oder Lithiumperoxid, findet nicht statt, da keine weiteren Komponenten im Sauerstoffspektrum auftreten.

Im Li1s-Signal wird nach der Desorption eine weitere Emission bei 54,8 eV beobachtet. Diese Komponente stammt von Lithiumcarbonat, welches im Grenzflächenexperiment LiCoO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ebenfalls bei 54,8 eV auftritt.

Im Valenzband, welches mit UPS gemessen wurde, treten nach der Desorption drei neue Komponenten bei 5,3 eV, 7,5 eV und 10,0 eV sowie eine schwache Schulter bei 4,2 eV auf. Für die Emissionen bei 5,3 eV und 10,0 eV kann Lithiumcarbonat in Frage kommen, welches in den vorherigen Experimenten bei vergleichbaren Bindungsenergien beobachtet wurde. Zudem werden Bestandteile des Acetaldehyds im Valenzband erwartet: Dieses wird in der Literatur mit einer Hauptemission bei einer Ionisierungsenergie zwischen 9,5 eV und 11,5 eV angegeben [246, 247]. Unter Berücksichtigung einer Austrittsarbeit von etwa 5 eV,

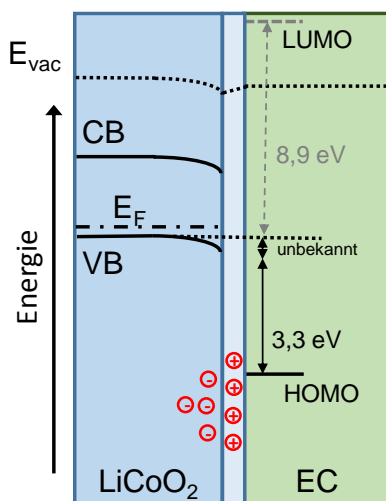
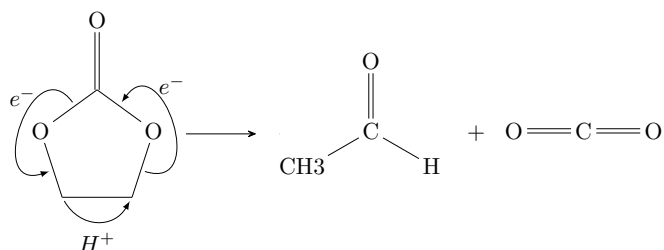


Abbildung 7.28.: Banddiagramm der Grenzfläche zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und EC.

müsste diese Komponente im Valenzband zwischen 4,5 eV und 6,5 eV auftreten. Ebenso ist es denkbar, dass an der Oberfläche verbleibende, intakte EC Moleküle mit UPS zu erkennen sind. Buchner *et. al.* konnten bei der Adsorption auf gekühltem  $\text{LiCoO}_2$  drei Emissionen bei etwa 6,0 eV, 8,0 eV und 9,5 eV beobachten [248]. Die Schulter bei 4,2 eV kann auf einen möglichen Oberflächenzustand hinweisen. Aus den vorliegenden UPS-Daten ist es allerdings nicht möglich, eine eindeutige Zuordnung der Valenzband-Daten zu erreichen. Hierfür wäre ein Grenzflächenexperiment mit XPS bei gekühlter Probe notwendig, um den Intensitätsverlauf der Banden verfolgen zu können.

Trotzdem kann der mögliche Reaktionsmechanismus aus den XPS- und HREELS-Messungen erhalten werden. Dieser zeigt, dass dieselbe Ringöffnungsreaktion bei der Adsorption von EC auf  $\text{LiCoO}_2$  beobachtet wird wie auf lithiiertem Silizium:



Das freiwerdende Kohlenstoffdioxid führt wie bei den anderen Lösungsmitteln zur Bildung von Lithiumcarbonat. Eine Oxidation des Lithiums aus dem  $\text{LiCoO}_2$  zu Lithiumoxid tritt hier dagegen nicht auf.

Somit ergeben sich bei der Adsorption von EC auf  $\text{LiCoO}_2$  eine Ringöffnung und eine Abspaltung von  $\text{CO}_2$ . Die Ringöffnung wurde bereits in Berechnungen vorhergesagt (vgl. Kapitel 1.1.2) [76, 249]. Anders als in diesen Publikationen konnte hier eine Abspaltung von  $\text{CO}_2$  beobachtet werden. Diese konnten für reines EC im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell bestimmt werden, da Ethylencarbonat nur unter den während des Adsorptionsexperiments herrschenden Vakuumbedingungen (oder bei leicht erhöhter Temperatur) flüssig ist und so in direkten Kontakt mit  $\text{LiCoO}_2$  gebracht werden kann.

Aus einem Grenzflächenexperiment, das zusammen mit M. Fingerle am Synchrotron durchgeführt wurde, kann die Bandanpassung bestimmt werden (vgl. [215]). Aufgrund von Problemen am Messsystem konnte der Oberflächendipol und Bandverbiegung für dieses Experiment nicht bestimmt werden. Der Valenzbandabstand von  $\text{LiCoO}_2$  und EC beträgt 3,3 eV, wie in Abbildung 7.28 skizziert ist.

## 7.6. Adsorption von Dimethylsulfoxid

Die Adsorption von Dimethylsulfoxid wurde sowohl mittels HREELS als auch am Synchrotron Bessy II durch schrittweises Adsorbieren und darauffolgenden Messungen untersucht. Die gemessenen Spektren für die XPS-Messungen und HREELS-Messungen sind in Abbildung 7.29 und 7.30 gezeigt.

In den Spektren vor der Adsorption werden die typischen Komponenten von Lithium bei 53,5 eV, Cobalt bei 778,5 eV und Sauerstoff bei 528,5 eV detektiert. Zusätzlich werden durch die oberflächensensitive Messung am Synchrotron Oberflächenkomponenten von Lithium und Sauerstoff bei 54,4 eV und 530,2 eV beobachtet, welche bereits in Kapitel 4.4 beschrieben wurden. Weitere Komponenten, wie zum Beispiel eine Kontamination mit Kohlenstoff, treten hier nicht auf.

Wird  $\text{LiCoO}_2$  schrittweise DMSO ausgesetzt, werden neue Komponenten im Kohlenstoff- und Schwefelspektrum, aber auch im Lithium und im Sauerstoffsignal nachgewiesen. Da hier eine Vielzahl von Komponenten auftreten, müssen neben der physisorbierten Spezies auch mehrere chemisorbierte Spezies vorliegen. Die Zuordnung dieser Spezies wird im Folgenden vorgenommen. Hierzu werden auch die HREEL-Spektren verwendet, aus denen weitere Rückschlüsse auf mögliche Reaktionsprodukte gewonnen werden können.

Zur Identifikation der Komponenten in den HREEL-Spektren wurde der Untergrund abgezogen und Differenzspektren gebildet. Diese sind in Abbildung 7.31 gezeigt. Hier zeigt sich eine Bande bei 260 meV, welcher der Bildung von Kohlenstoffdioxid zuzuordnen ist. Die Intensität dieser Bande ist im desorbierten Zustand deutlich geringer, sodass kein wesentlicher Anteil an physisorbiertem Kohlenstoffdioxid zurückbleibt. Außerdem wird die Bildung von Lithiumcarbonat beobachtet, welches durch die Schwingungen bei 190 meV und 202 meV nachgewiesen wird. Somit tritt Lithiumcarbonat auf allen Proben auf, wo  $\text{CO}_2$  vorhanden ist.

In dem Inset in Abbildung 7.31 ist der Energiebereich zwischen 60 meV und 120 meV ohne Bildung der Differenzspektren gezeigt. Hier ist in rot die Fuchs-Kliwer-Schwingung von  $\text{CoO}_6$  bei 81 meV dargestellt. Neben dieser Komponente tritt mit ansteigender Bedeckung eine weitere, schwache Mode bei 90 meV auf. Diese kann in Übereinstimmung mit der Messung der physisorbierten Spezies auf Gold (Abbildung 6.20) der C–S Streckschwingung zugeordnet werden. Da diese Mode kontinuierlich mit steigender Bedeckung zunimmt, wird kein wesentlicher Anteil an chemisorbierten Molekülen, bei der die C–S Bindung getrennt wird, erwartet.

Dies gilt nicht für die S=O Bindung: Hier wurde bei der Physisorption auf Gold eine höhere Intensität für die S=O Streckschwingung bei 136 meV als für die  $\text{CH}_3$  Schaukelschwingung

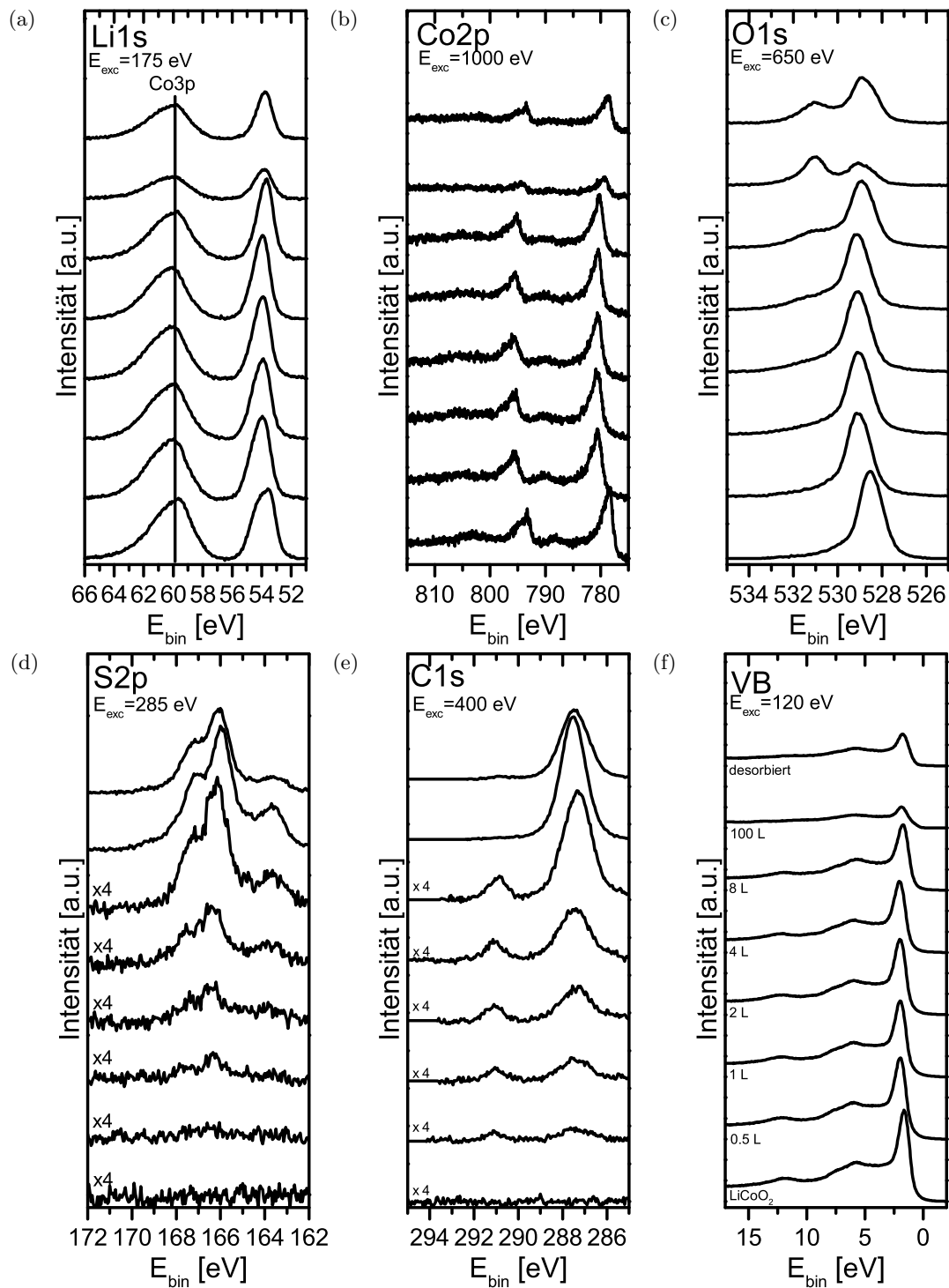


Abbildung 7.29.: XP-Spektren der Adsorption von DMSO auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).



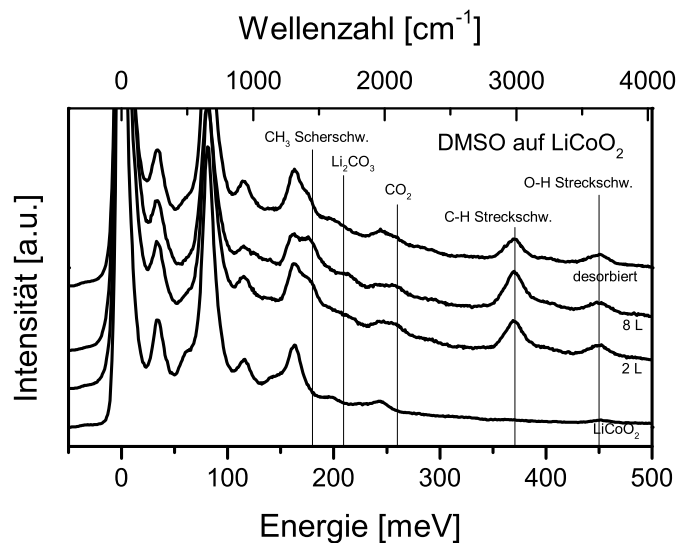


Abbildung 7.30.: HREEL-Spektren der Adsorption von DMSO auf LiCoO<sub>2</sub> (gemessen bei -180 °C).

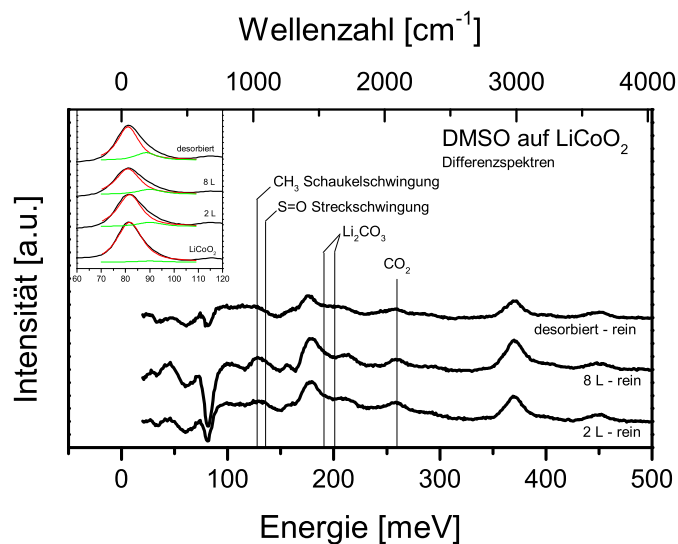


Abbildung 7.31.: HREEL-Differenzspektren von DMSO auf LiCoO<sub>2</sub> (gemessen bei -180 °C).

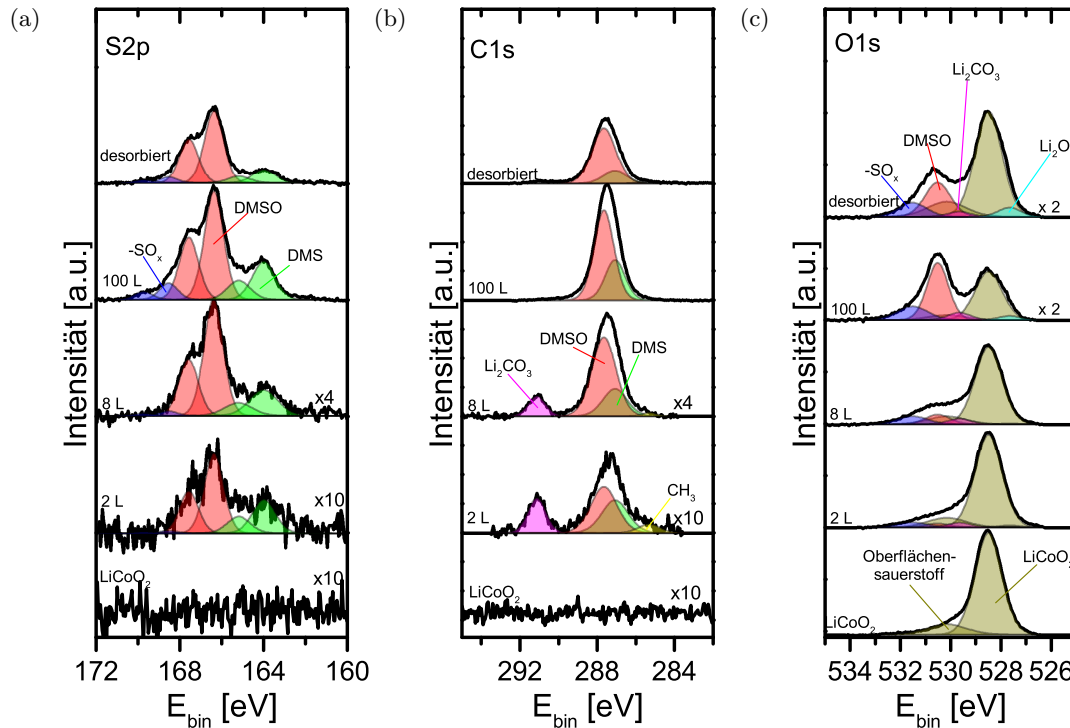


Abbildung 7.32.: Fits der XP-Spektren (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

bei 126 meV beobachtet. Im Vergleich mit den Differenzspektren ist auffällig, dass die Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien die höhere Intensität aufweist. Somit ist anzunehmen, dass eine Reaktion unter Einbeziehung der S=O Bindung stattfindet. Denkbar ist hier die Bildung von Dimethylsulfid DMS oder Dimethylsulfon  $\text{DMSO}_2$ , in welche DMSO leicht zersetzt werden kann [222].

Zur weiteren Untersuchung der Grenzfläche wurden die XP-Spektren genauer untersucht und gefittet. Diese Spektren sind in Abbildung 7.32 dargestellt und wurden zur besseren Vergleichbarkeit um die Bandverbiegung korrigiert.

Hierbei wurden wegen der Spin-Bahn-Kopplung in den Schwefelspektren je zwei Emissionen pro Komponente mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 gefittet. Der Abstand dieser Komponenten von 1,2 eV sowie die Breite der Banden wurden hierbei identisch gewählt. Es ergeben sich drei Bestandteile, die in rot (166,0 eV), grün (164,0 eV) und blau (168,5 eV) gezeigt sind. Hierbei treten Unterschiede im Flächenverhältnis bei den verschiedenen Bedeckungen auf: So wird die rote und grüne Komponente bereits von Beginn an beobachtet, während die blaue Komponente erst mit höheren Bedeckungen auftritt. Aufgrund der höchsten Intensität wurde die rote Komponente Dimethylsulfoxid zugeordnet. Die hierbei beobachtete Bindungsenergie stimmt dabei mit Werten aus der Literatur überein, wo physisorbiertes DMSO bei etwa 166 eV gemessen wurde [221]. Die Komponente bei kleineren Bindungsenergien (grün) zeigt, dass Schwefel in einer reduzierten Form vorkommt. Unter Berücksichtigung der HREEL-Spektren, die einen Rückgang der S=O Schwingung zeigen, ist anzunehmen, dass diese Schwefel-Komponente DMS zuzuordnen ist. Die Komponente bei höheren Bindungsenergien wird im Gegenzug Schwefel mit einer höheren Oxidationszahl zugeordnet. Denkbar sind hier die Bildung von  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  [231] oder  $\text{DMSO}_2$ .

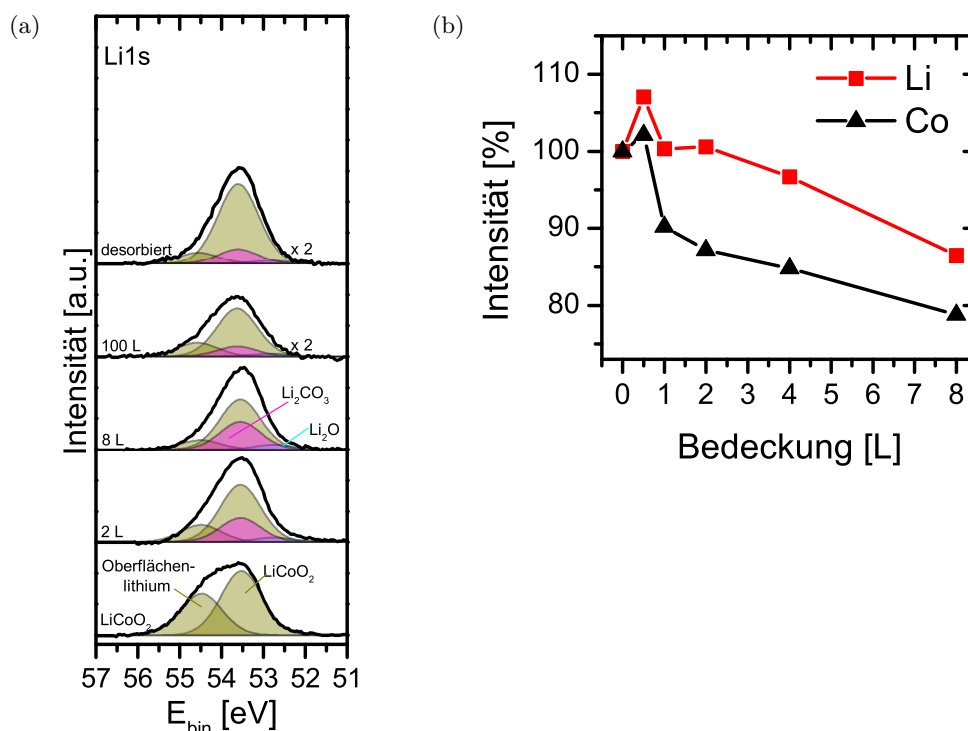


Abbildung 7.33.: (a) Fit der Li1s XP-Spektren, normiert auf die Intensität des Co3p-Signals (gemessen bei  $-180^{\circ}\text{C}$ ). (b) Verlauf der Intensitäten von Lithium und Cobalt.

Die Kohlenstoffspektren spiegeln die Erkenntnisse aus den Schwefelspektren wieder. Auch hier kann physisorbiertes DMSO (rot, 287,7 eV) sowie DMS (grün, 287,1 eV) beobachtet werden. Bei kleineren Bedeckungen unterhalb von acht Langmuir werden zwei weitere Komponenten (gelb und pink) beobachtet. Hierbei handelt es sich um chemisorbierte Spezies, die nur an der Grenzfläche vorkommen und mit steigender Bedeckung durch die darüber liegende physisorbierte Schicht verdeckt werden. Wegen ihrer hohen Bindungsenergie von 291,0 eV wird die pinke Komponente der Bildung von Lithiumcarbonat zugeordnet, welches bereits in den HREEL-Spektren nachgewiesen werden konnte. Die Komponente bei kleinen Bindungsenergien (285,2 eV) wird aliphatischen Kohlenstoffen zugeordnet, welche bei der Zersetzung von DMSO entstehen können.

In den Sauerstoffspektren kann das Auftreten weiterer Komponenten mit der Adsorption beobachtet werden. Hier werden ebenfalls die bereits diskutierten Reaktionsprodukte beobachtet: Die Sulfat- oder Sulfongruppe tritt hier bei 531,7 eV, die Carbonate bei 530,1 eV und die Komponente des physisorbierten DMSO bei 530,6 eV auf. Zusätzlich wird eine weitere Komponente bei kleineren Bindungsenergien im Vergleich zu den Substratmissionen beobachtet, welche wie in den vorherigen Experimenten Lithiumoxid (hellblau, 527,7 eV) zugeordnet werden kann [194].

In den Lithiumspektren treten ebenfalls signifikante Veränderungen mit der Adsorption von DMSO auf. Dies zeigt sich in den Lithiumspektren in Abbildung 7.33, in welchen die Spektren im Bezug auf Position und Intensität auf das danebenliegende Co3p-Signal normiert wurden. In den Spektren erkennt man neben einem Rückgang des Oberflächenli-

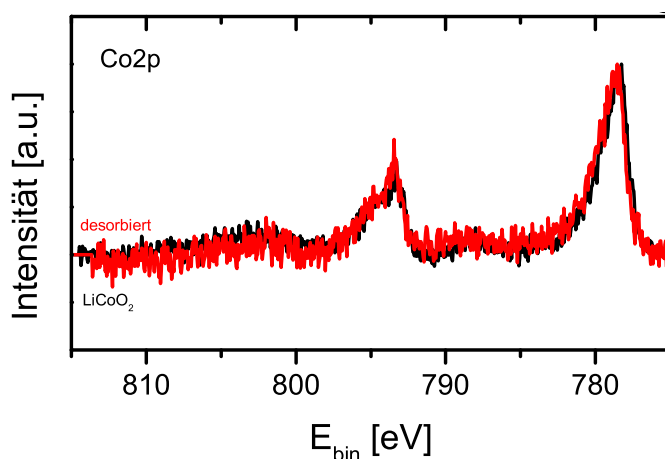


Abbildung 7.34.: Vergleich der normierten  $\text{Co2p}$ -Emission in den XP-Spektren bei der Adsorption von DMSO auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

thiums zwei weitere Komponenten bei niedrigen Bindungsenergien. Diese Komponenten liegen bei  $52,7\text{ eV}$  und  $53,6\text{ eV}$ . Der sich daraus ergebende Abstand von knapp einem Elektronenvolt ist vergleichbar mit dem Abstand von Lithiumoxid und Lithiumcarbonat, die im Grenzflächenexperiment von  $\text{Li}_2\text{O}$  auf  $\text{LiCoO}_2$  gewonnen wurden. Da zudem beide Komponenten in den Sauerstoffspektren identifiziert wurden, bestätigt sich die Zuordnung zu Lithiumoxid ( $52,7\text{ eV}$ ) und Lithiumcarbonat ( $53,6\text{ eV}$ ).

Der Rückgang des Oberflächenlithiums während der ersten Adsorptionsschritte lässt annehmen, dass das schwach gebundene Lithium an der Oberfläche zur Bildung der Reaktionsschicht beiträgt. Da die Bildung von lithiumhaltigen Materialien auch noch mit höherer Bedeckung stattfindet, muss ein Lithium-Ionen-Transfer aus dem  $\text{LiCoO}_2$  in das Substrat stattfinden. Dies zeigt sich auch im Intensitätsverlauf von Lithium und Cobalt in Abbildung 7.33. Dort sieht man einen schwächeren Intensitätsrückgang für Lithium im Vergleich zu Cobalt, was durch einen Lithium-Transfer zur Oberfläche zustande kommt.

Vergleicht man das Cobaltsignal vor der Adsorption und nach der Desorption (Abbildung 7.34) können im Rahmen der Auflösung der SXPS-Messungen keine Änderungen in der spektralen Form beobachtet werden. Dies bestätigt auch das  $\text{Co3p}$ -Signal, das ebenfalls keine Änderungen zeigt. Somit kann eine Veränderung des Oxidationszustands während des Experiments ausgeschlossen werden.

Nach der Desorption kann ein Rückgang der physisorbierten Spezies beobachtet werden, jedoch kein vollständiges Verschwinden. Es ist anzunehmen, dass die hier gewählte Desorptionszeit zu klein gewählt wurde, um eine vollständige Desorption zu erreichen. Trotzdem kann ein Anstieg der Intensitäten der chemisorbierten Materialien beobachtet werden. Diese machen eine Gesamtdicke von  $0,17\text{ nm}$  aus.

Aus den vorliegenden Reaktionsprodukten kann nicht der vollständige Reaktionsmechanismus gewonnen werden. Es ist allerdings klar, dass sowohl Lithium-Ionen-Transfer und Elektronen-Transfer stattfinden. Außerdem ist die Zersetzung von DMSO zu DMS und  $\text{DMSO}_2$  aus der Literatur bekannt [222]. Insbesondere die Reduktion von DMSO zu DMS wurde in diesem Experiment deutlich nachgewiesen. Allerdings wird diese nicht nur auf

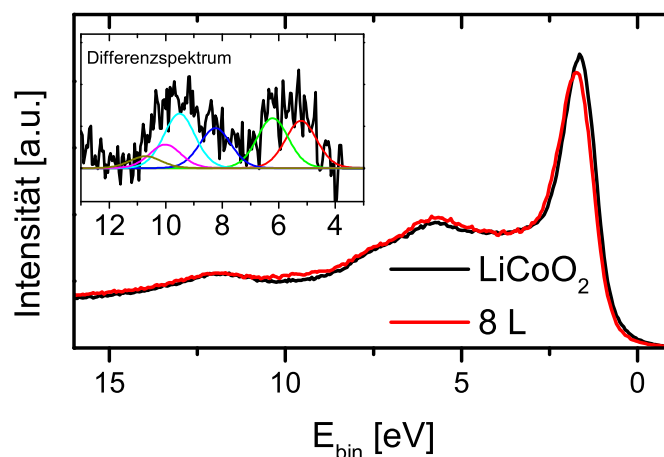
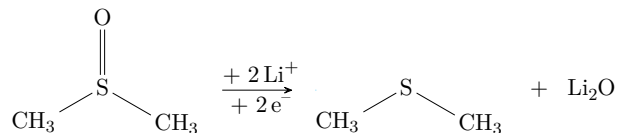


Abbildung 7.35.: Vergleich der normierten Valenzbänder bei der Adsorption von DEC auf  $\text{LiCoO}_2$  (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

$\text{LiCoO}_2$ , sondern auch auf einer inerten Goldfolie, schwach beobachtet. Bei der vorgehenden Reaktion handelt es sich somit nicht um eine katalytische Reaktion an der Grenzfläche. Da jedoch unter dem Einfluss der Röntgenstrahlung keine wesentlichen Unterschiede im zeitlichen Verlauf in der spektralen Form beobachtet werden konnte, wird der Einfluss der Röntgenstrahlung als wesentliche Ursache für die Zersetzung ausgeschlossen.

Eine mögliche Reaktion, die die Bildung von DMS beinhaltet, ist die Reaktion zu Lithiumoxid:



Wie diese Reaktionsgleichung zeigt, kommt das für die Reaktion benötigte Lithium dabei aus dem  $\text{LiCoO}_2$ . Ein solcher Lithiumtransfer findet dabei in (003)-orientiertem  $\text{LiCoO}_2$  bevorzugt an den Korngrenzen statt.

Analog zu dieser Reaktion können Reaktionsgleichungen für die weiteren Reaktionsprodukte gebildet werden. Alle diese Reaktionen haben gemein, dass es hohe thermodynamische Triebkräfte gibt, da die anorganischen Reaktionsprodukte sehr große negative Bildungsenthalpien besitzen. Die Begrenzung der Dicke der Reaktionsschicht kommt hierbei durch die Bildung der Reaktionsschicht zustande, welche passivierende Eigenschaften besitzt und somit den weiteren Transfer von Lithiumionen blockiert. Eine schematische Darstellung der Reaktion ist in Abbildung 7.37 gezeigt.

Zur weiteren Analyse kann das Valenzbandspektrum betrachtet werden. In Abbildung 7.35 ist das Valenzband des reinen Materials sowie nach der Adsorption von 8 L dargestellt. Auch hier wurden die Spektren für eine bessere Vergleichbarkeit normiert sowie um die Bandverbiegung korrigiert. Im Valenzband der reinen Probe werden die typischen Komponenten von  $\text{LiCoO}_2$  beobachtet. Mit steigender Bedeckung treten weitere Komponenten auf, die bei 8 L hauptsächlich physisorbiertem DMSO zugeordnet werden können. Zur besseren Verdeutlichung sind diese im Inset dargestellt. Man erkennt hier zwei breite Bereiche

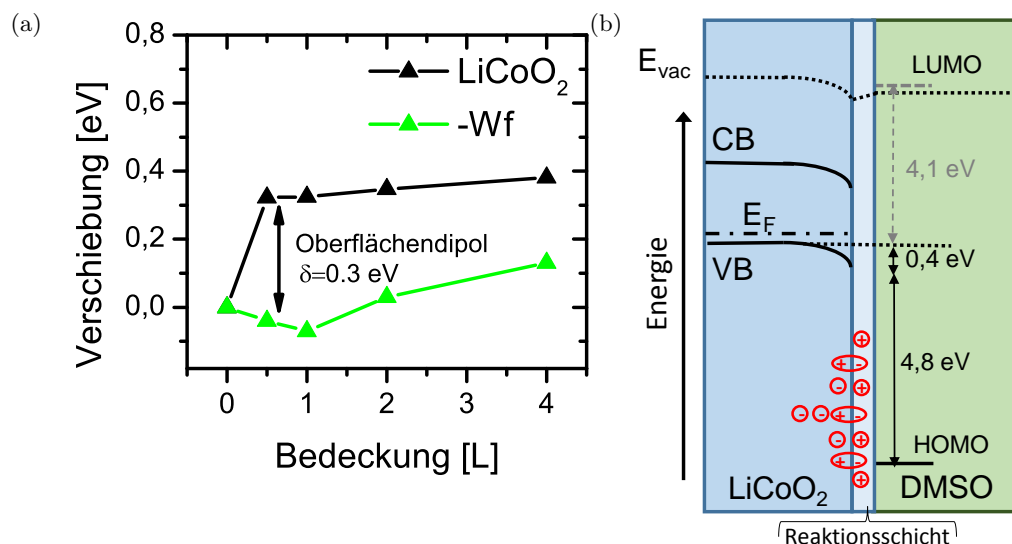


Abbildung 7.36.: (a) Verschiebung der Substratkomponenten und der Austrittsarbeit sowie (b) das sich daraus ergebende Banddiagramm.

zwischen 4-7 eV und 8-11 eV. Diese wurden gemäß HeI-Spektren von DMSO gefittet [247]. Hieraus ergibt sich der energetisch niedrigste HOMO-Zustand bei 5,2 eV. Weitere Zustände werden bei 6,2 eV, 8,2 eV, 9,5 eV, 10,0 eV und 10,7 eV beobachtet.

Neben der Position des HOMO-Levels für DMSO können aus den Daten ebenfalls Informationen über die elektronische Struktur gewonnen werden. Hierzu zählen die Band-Verbiegung, der Valenzband-HOMO-Level-Abstand oder Grenzflächendipole an der Grenzfläche.

Aus der Position des  $\text{Co}3p$ -Signals und dem Abstand zwischen dem Kernniveau und der Valenzbandkante, die aus der Messung der reinen Probe bekannt ist, kann die Position des Valenzbandes während des Experiments nachvollzogen werden. Diese Verschiebung mit steigender Bedeckung ist in Abbildung 7.36a gezeigt. Aus der Verschiebung zu höheren Bindungsenergien kann auf eine Bandverbiegung von 0,4 eV nach unten geschlossen werden. Ebenso kann die Änderung der Austrittsarbeit betrachtet werden: Diese verschiebt sich um 0,1 eV zu niedrigeren Werten. Aus der Differenz zwischen den beiden Verschiebungen kann ein Oberflächendipol von 0,3 eV berechnet werden. Die Richtung des Oberflächendipols wird in entgegengesetzter Richtung zur Bandverbiegung beobachtet. Da der Oberflächendipol bereits bei dünnen adsorbierten Schichten auftritt, ist anzunehmen, dass sich die positiven Ladungen an der Oberfläche des  $\text{LiCoO}_2$  und die negativen Ladungen in der Reaktionsschicht befinden.

Hiermit ergibt sich ein Banddiagramm wie in Abbildung 7.36b zu sehen ist. Die sich aus der Veränderung der Bandverbiegung ergebende Änderung der Verteilung von Ladungsträgern kann durch Elektronentransfer oder Lithium-Ionen-Transfer zustande kommen. Um eine solche Bandverbiegung allein durch Elektronentransfer zu erhalten, müsste eine Oxidation des Lösungsmittels beobachtet werden. Diese kann jedoch aus den Spektren nicht abgeleitet werden. Vielmehr tritt nur eine Reduktion des Lösungsmittels auf. Somit muss die Ladungsverteilung hauptsächlich durch Lithium-Transfer stattfinden. Die treibende Kraft für den Lithium-Transfer sind hierbei Unterschiede im elektrochemischen Potential. Wegen

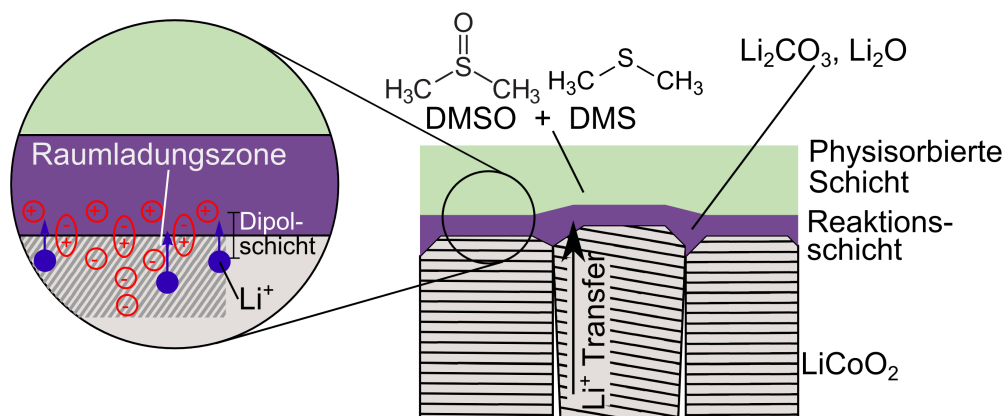


Abbildung 7.37.: Darstellung der vorgehenden Reaktionen.

der Bewegungsrichtung der Ionen zur Grenzfläche hin muss das elektrochemische Potential der Lithium-Ionen in Lithiumcobaltoxid höher sein als in der adsorbierten Phase. Hierfür können die geringere Konzentration von Lithium-Ionen in der adsorbierten Schicht in Frage kommen [250, 251].

Mögliche Elektron-Transfer-Reaktionen, die zur Bildung der Reaktionsschicht führen, können ebenfalls anhand des Banddiagramms diskutiert werden. Aufgrund der Bandverbiegung wird eine Anreicherung von Elektronen bzw. Lithium-Leerstellen in der Raumladungszone des Lithiumcobaltoxids beobachtet. Ein Elektronentransfer von HOMO des DMSO ins Valenzband von  $\text{LiCoO}_2$  ist wegen der hohen Valenzband-Differenz von 4,8 eV unwahrscheinlich. Ebenso ist ein Transfer vom  $\text{LiCoO}_2$  ins LUMO des DMSO unwahrscheinlich, wenn man die von Park *et. al.* bestimmte HOMO-LUMO-Lücke von 9,3 eV annimmt [32]. Da während des Experiments dennoch eine Reduktion des DMSO zu DMS stattfindet, müssen weitere Zustände an der Oberfläche vorhanden sein, die eine Reaktion ermöglichen.

Die beobachteten Effekte sind in Abbildung 7.37 zusammengefasst. Bei der schrittweisen Adsorption von DMSO auf  $\text{LiCoO}_2$  konnten sowohl chemische als auch elektronische Eigenschaften beobachtet werden. Hierbei wurde die Bildung einer Reaktionsschicht, die Lithiumcarbonat und Lithiumoxid enthält beobachtet, gefolgt von der Physisorption von DMSO und DMS. Mit der Bildung dieser Reaktionsschicht geht der Lithium-Transfer vom  $\text{LiCoO}_2$  in die Adsorbatschicht einher. Außerdem konnte ein Banddiagramm der Grenzfläche bestimmt werden, welches im  $\text{LiCoO}_2$  eine Bandverbiegung um 0,4 eV nach unten zeigt. Das Banddiagramm zeigt große energetische Abstände, sodass kein direkter Elektronentransfer erwartet wird. Da jedoch Reaktionsprodukte beobachtet wurden, ist anzunehmen, dass weitere Zustände, die nicht im Banddiagramm gezeichnet sind, zum Elektronentransfer beitragen.

## 7.7. Zusammenfassung und Vergleich

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente auf  $\text{LiCoO}_2$  zusammengefasst und die Ergebnisse verglichen. In diesem Kapitel wurden zunächst Referenzmessungen mit der Adsorption von Wasser und Kohlenstoffdioxid durchgeführt. Bei der Adsorption von Wasser konnte die Bildung von Lithiumoxid, Lithiumperoxid und

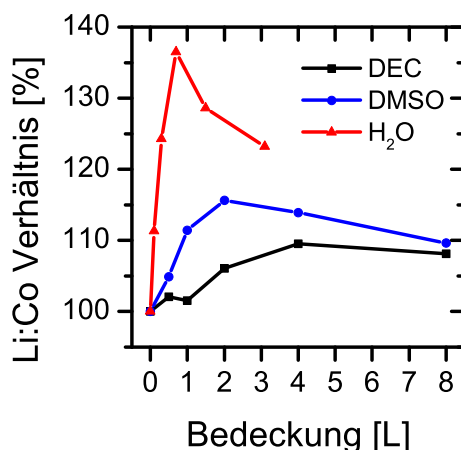


Abbildung 7.38.: Lithium-zu-Cobalt-Verhältnis in Abhängigkeit der Bedeckung bei verschiedenen Adsorbaten.

Lithiumhydroxid beobachtet werden. Mit Hilfe des Adsorptionsexperiments von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{LiCoO}_2$  konnte ein Referenzwert für physisorbiertes  $\text{CO}_2$  gewonnen werden.

Außerdem wurde die Adsorption von Ammoniak auf  $\text{LiCoO}_2$  durchgeführt, um die Reaktivität und Oberflächenbeschaffenheit der dünnen Schichten zu charakterisieren. Hierbei wurde sowohl molekulare als auch dissoziative Adsorption an Cobaltatomen beobachtet. Da das Verhältnis von Stickstoff zu Cobalt vergleichbar zur Literatur [231] sehr gering war, kann davon ausgegangen werden, dass Cobalt nicht oder nur zu einem geringen Anteil als Lewis-Säure wirkt. Die auftretende Reaktivität wird daher vorwiegend Oberflächensauerstoffen zugeordnet.

Anschließend wurden die gängigen Bestandteile der Batterieelektrolyte auf Lithiumcobalt-oxid untersucht. Hierbei wurden abhängig vom Lösungsmittel verschiedene Reaktionsmechanismen und unterschiedliche Reaktivitäten beobachtet. Für alle Lösungsmittel konnte die Bildung von Kohlenstoffdioxid und Lithiumcarbonat beobachtet werden. Außerdem wurden weitere Reaktionsprodukte beobachtet: Für die linearen Carbonate wurde die Bildung von Lithiumoxid, Lithiumalkylcarbonaten und Lithiumalkoxide nachgewiesen. Für Ethylencarbonat konnte eine Ringöffnung und die Bildung von Acetaldehyd beobachtet werden. Bei DMSO zeigten sich eine sehr starke Reaktivität und die Bildung von Lithiumcarbonat, Lithiumoxid und Lithiumsulfat. Es kann somit beobachtet werden, dass wie auf der Anodenseite eine Reduktion des Lösungsmittels stattfindet.

Informationen über die Reaktivität der verschiedenen Lösungsmittel kann die Menge des transferierten Lithiums in die Adsorbatschicht liefern. Hierzu wurde das Lithium-zu-Cobalt-Verhältnis in Abhängigkeit der Bedeckung für die verschiedenen Adsorptionsexperimente (soweit verfügbar) in Abbildung 7.38 aufgetragen. Hier zeigt sich, dass der Lithiumüberschuss für die Adsorption von Wasser am größten ist und dort die höchste Reaktivität auftritt. Bei den Lösungsmitteln weist DEC einen geringeren Lithiumüberschuss auf als DMSO, was die geringere Menge an gebildeten Reaktionsprodukten erklärt.

Die geringere Reaktivität zeigt sich auch in den Schichtdicken der Reaktion, die nach der Desorption berechnet wurden. Diese sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Hierbei ist eine



Lösungsmittel	Schichtdicke
Diethylcarbonat	$\approx 0,15$ nm
Dimethylcarbonat	$\approx 0,10$ nm
Dimethylsulfoxid	$\approx 0,20$ nm
Ethylencarbonat	$\approx 0,15$ nm
Wasser	$\approx 0,50$ nm

Tabelle 7.1.: Schichtdicke der Reaktionsschicht für verschiedene Lösungsmittel. Aufgrund der geringen Schichtdicken und dem sich daraus ergebenden großen Fehlern der XPS-Messungen wurde für die Berechnung der Schichtdicken soweit vorhanden SXPS-Messungen verwendet [20, 194, 215].

Lösungsmittel	H <sub>2</sub> O	DEC	EC	DMSO
Bandverbiegung	1,2 eV	0,8 eV	-	0,4 eV
Oberflächendipol	0,9 eV	0,5 eV	-	0,3 eV
Valenzbandabstand	1,8 eV	4,0 eV	3,3 eV	4,8 eV

Tabelle 7.2.: Zusammenfassung der Bandanpassungen von LiCoO<sub>2</sub> mit verschiedenen Lösungsmitteln.

dünne Reaktionsschicht, wie sie zum Beispiel bei Ethylencarbonat beobachtet wurde, ideal, da dadurch wenig Lithium durch die Bildung der Reaktionsschicht gebunden wird und somit nicht mehr für die Interkalation zur Verfügung steht. Hier ist die Reaktionsschicht bei Wasser am größten, gefolgt vom Dimethylsulfoxid und den zyklischen und linearen Carbonaten.

Aus den am Synchrotron durchgeführten Grenzflächenexperimenten der Lösungsmittel mit LiCoO<sub>2</sub> konnten die Banddiagramme an der Grenzfläche gewonnen werden. Hierbei ergibt sich für alle Lösungsmittel qualitativ dasselbe Bild: Im LiCoO<sub>2</sub> wird eine Bandverbiegung zwischen 0,3 eV und 1,2 eV nach unten beobachtet. Außerdem tritt ein Oberflächendipol auf, der in entgegengesetzte Richtung wie die Bandverbiegung zeigt und zwischen 0,4 eV und 0,9 eV stark ist. Eine Übersicht aller Werte ist in Tabelle 7.2 gezeigt. Hierbei kommt die Bandverbiegung durch den Transfer von Lithium-Ionen zur Grenzfläche und in die Reaktions- bzw. Adsorptionsschicht zustande. Als treibende Kraft für den Transfer der Ionen kommen unterschiedliche Lithium-Konzentrationen zwischen volllithiiertem LiCoO<sub>2</sub> und dem Lösungsmittel in Frage.

Aus den Banddiagrammen ergibt sich zudem der Abstand zwischen den Valenzbänder von Substrat und Adsorbat. Hier liegt das HOMO des Lösungsmittels für Wasser 1,8 eV und für die Lösungsmittel mindestens 3,3 eV unter dem Valenzbandmaximum von LiCoO<sub>2</sub>. Dies macht den Transfer von Elektronen vom Lösungsmittel in die Elektrode unwahrscheinlich. Ebenso ist ein Transfer in die Gegenrichtung unwahrscheinlich, da das LUMO des Lösungsmittels sehr hoch liegt. Dennoch konnten im Rahmen dieser Arbeit bei allen Adsorptionsexperimenten die Reduktion des Lösungsmittels in verschieden starker Ausprägung nachgewiesen werden. Daher müssen weitere Zustände, wie zum Beispiel Oberflächenzustände, existieren, die den Elektronentransfer ermöglichen. Hierbei konnte in dieser Arbeit die Existenz neuer Zustände durch eine kovalente Wechselwirkung zwischen DEC und LiCoO<sub>2</sub> beobachtet werden, was auf einen nukleophilen Angriff zurückgeführt wird, welcher

zu weiteren Energieniveaus im Banddiagramm führt. Ausgehend von den Untersuchungen der Oberflächenreaktivität geben die Adsorptionsexperimente von Ammoniak Hinweise darauf, dass diese Wechselwirkung nicht von Cobalt-Atomen an der Oberfläche ausgehen, sondern von Sauerstoffatomen.

Außerdem können anhand der Daten Informationen über die Passivierung der Oberfläche gewonnen werden: Hierbei kommen als wahrscheinliche Ursachen für die Passivierung die fehlende Bereitstellung von Lithium-Ionen aus der Probe oder die Blockade der katalytischen Zentren an der Oberfläche in Frage. Die hier untersuchten Systeme zeigen, dass stets nur eine sehr dünne Reaktionsschicht ausgebildet wird. Dies bestätigt sich auch in der gemessenen Dicke der Reaktionsschicht, die für alle Moleküle im Bereich von etwa einer Atomlage des Lösungsmittels liegt. Da in diesem Bereich die Bereitstellung von Lithium noch problemlos möglich sein sollte, deuten die Ergebnisse auf die Passivierung der katalytisch aktiven Zentren hin.

Weitergehende Reaktionen werden hier nicht beobachtet, werden aber in der Literatur beispielsweise durch die Bildung von Radikalen bei der Abspaltung der Alkylgruppe beobachtet [24]. Möglicherweise treten solche Reaktionen hier durch die geringeren Temperaturen bei den Adsorptionsexperimenten nicht auf.

## 8. Vergleich der Adsorptionsexperimente auf $\text{Li}_x\text{Si}$ und $\text{LiCoO}_2$

In den vorangegangenen Kapitel wurden die Adsorptionsexperimente von Lösungsmitteln auf zwei Substraten,  $\text{Li}_x\text{Si}$  und  $\text{LiCoO}_2$ , untersucht. In diesem Kapitel werden daher die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente verglichen und Unterschiede sowie Gemeinsamkeiten diskutiert.

Die verwendeten Materialien spiegeln dabei Kathode und Anode einer Lithium-Ionen-Batterie wieder. Dies zeigt sich auch am Potential gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Dieses beträgt für volllithiiertes  $\text{LiCoO}_2$  3,0 V (vgl. Kapitel 4.4.5) und für lithiiertes Silizium  $\text{Li}_x\text{Si}$  mit einem Lithiierungsgrad von  $x = 2,5$  etwa 0,2 eV [126]. Ausgehend von dem relativ großen Potentialunterschied und den damit verbundenen anderen energetischen Ausrichtung (vgl. Abbildung 1.9), wäre es vorstellbar, dass unterschiedliche Reaktionen, wie zum Beispiel eine Oxidation des Lösungsmittel an der Kathode und eine Reduktion des Lösungsmittel an der Anode, ablaufen.

Vergleicht man die gemessenen Daten, zeigt sich jedoch, dass ähnliche Reaktionsprodukte an beiden Elektroden beobachtet werden. So werden an beiden Elektroden die Reduktion des Lösungsmittel beobachtet, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß.

Exemplarisch ist in Abbildung 8.1 das Kohlenstoffspektrum nach der Desorption von Dimethylcarbonat auf beiden Elektroden gezeigt. Man erkennt hier, dass bei beiden Proben Lithiumcarbonat gebildet wird. Aus den dazugehörigen Sauerstoff und Valenzbandspektren kann außerdem Lithiumoxid auf beiden Proben, jedoch in stark unterschiedlicher Konzentration, nachgewiesen werden. Hierbei wird die Bildung von Lithiumoxid auf dem lithiiertem Silizium deutlich stärker beobachtet als auf  $\text{LiCoO}_2$  und stellt dort den größten Bestandteil der Reaktionsschicht dar.

Die starke Reaktivität von  $\text{Li}_x\text{Si}$  mit Sauerstoff führt zur Abspaltung des doppelt gebundenen Sauerstoffs in DMC, DEC, DMSO und EC. Dadurch entstehen leicht unterschiedliche Reaktionsprodukte abhängig vom Elektrodenmaterial:

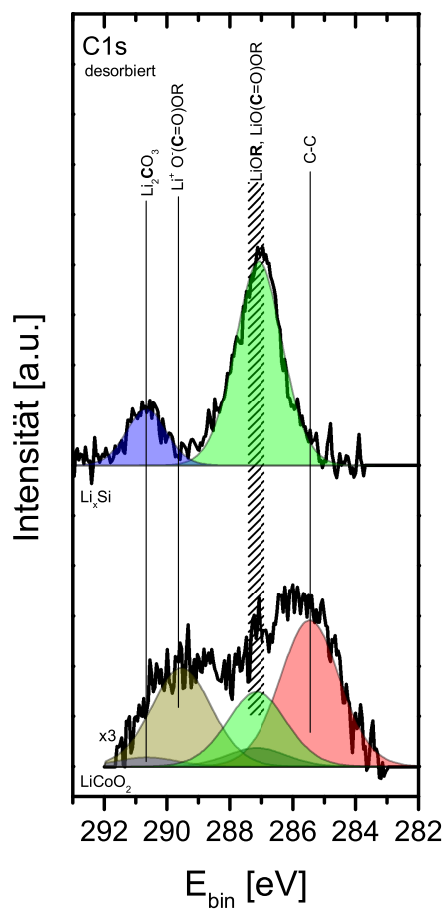


Abbildung 8.1.: XP-Spektren der Adsorptionsexperimente von DMC auf  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{Li}_x\text{Si}$  (beide bei  $-180^\circ\text{C}$  gemessen). Zur Vergleichbarkeit wurde die Bindungsenergie der beiden Spektren auf den Kohlenstoffemission von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  angepasst.

- **Lineare Carbonate:** Auf  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{Li}_x\text{Si}$  wird die Bildung von Alkoxiden, Semi-carbonaten und Carbonaten beobachtet. Diese Komponenten sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Auffällig ist hier ebenfalls, dass die abgespaltenen Kohlenwasserstoffe nach der Desorption nur auf der  $\text{LiCoO}_2$ -Probe verbleiben, nicht aber auf dem  $\text{Li}_x\text{Si}$ .
- **Zyklische Carbonate:** Für beide Materialien wird eine Ringöffnung, die zur Bildung eines Aldehyds und  $\text{CO}_2$  führt, beobachtet. Für  $\text{Li}_x\text{Si}$  kann zudem die erhöhte Bildung von  $\text{Li}_2\text{O}$  beobachtet werden, welche vermutlich durch die Abspaltung des doppelt gebundenen Sauerstoffs des EC-Moleküls zustande kommt.
- **Dimethylsulfoxid:** Hierbei werden für beide Elektrodenmaterialien die Bildung von Lithiumcarbonat, Dimethylsulfid und Lithiumoxid beobachtet. Auf Lithiumcobaltoxid sind die Anteile an Lithiumoxid gering, dafür wird eine  $\text{SO}_x$ -Komponente zusätzlich beobachtet.

Allgemein kann somit häufig die Bildung von Lithiumoxid und Lithiumcarbonat beobachtet werden.

Außerdem tritt eine stärkere Reaktivität auf  $\text{Li}_x\text{Si}$  im Vergleich zu  $\text{LiCoO}_2$  auf. Eine mögliche Ursache ist die leichtere Verfügbarkeit von Lithium im  $\text{Li}_x\text{Si}$  als im  $\text{LiCoO}_2$ , da Lithium in Silizium schwächer gebunden ist und ein niedrigeres chemisches Potential aufweist. Ebenso können Unterschiede in der Wechselwirkung eine Ursache sein. Wie die Experimente auf  $\text{LiCoO}_2$  zeigen, sind die Reaktionen katalytisch bestimmt. Dies lässt sich durch einen nukleophilen Angriff ausgehend von Sauerstoffatomen an der Oberfläche beschrieben. Sind diese Reaktionszentren passiviert, kann keine weitere Reaktion stattfinden, obwohl ein Lithium-Ionen-Transfer noch möglich wäre. Ein solcher nukleophiler Angriff tritt bei  $\text{Li}_x\text{Si}$  nicht auf. Dort werden nur Reaktionen mit Lithium, welches auch mehrere Monolagen dicke Schichten durchdringen kann, beobachtet.



## 9. Banddiagramm LiCoO<sub>2</sub>-DEC-Li

Aus den mit der Photoemissionsspektroskopie durchgeführten Grenzflächenexperimenten von DEC auf LiCoO<sub>2</sub> und Lithium können Banddiagramme erstellt werden, aus denen näherungsweise das Gesamtbanddiagramm einer Batterie mit LiCoO<sub>2</sub>-Kathode, Lithium-Anode und DEC als Elektrolyt gewonnen werden kann. Die Bildung von Reaktionsschichten und weitere chemische Effekte dieser Grenzflächen wurden bereits in den vorherigen Kapiteln diskutiert, sodass hier nur die elektronische Struktur und das sich daraus ergebende Banddiagramm beschrieben werden.

In Abbildung 9.1 sind die Verschiebungen der XPS-Substratbanden für die beiden Einzelerperimente in schwarz dargestellt. Für Lithiumcobaltoxid wurde die Co3d-Emission verwendet, für Lithium die Li1s-Emission. Bei der Grenzfläche LiCoO<sub>2</sub>-DEC konnte in den Substratemissionen eine Verschiebung von 0,8 eV zu höheren Bindungsenergien beobachtet werden. Lithium zeigt dagegen aufgrund seiner metallischen Struktur keine Bandverbiegung ( $\Delta E < 0,2$  eV).

Aus der Differenz zwischen Austrittsarbeit und Bandverbiegung kann zusätzlich der Oberflächendipol der jeweiligen Grenzfläche bestimmt werden. Dieser ergibt sich bei LiCoO<sub>2</sub> zu 0,3 eV und bei Lithium zu 1,4 eV.

Aus diesen Informationen kann für beide Grenzflächen ein Banddiagramm konstruiert werden. Unter der Annahme, dass die Lithiumkonzentration von gelöstem Lithium im DEC an beiden Grenzflächen vergleichbar ist, ergibt sich ein Gesamtbanddiagramm, wie in Abbildung 9.2 gezeigt ist. Hierbei wurden die grau markierten Werte der Literatur entnommen:

- Die Bandlücke von LiCoO<sub>2</sub> beträgt nach Ensling *et. al.* 2,3 eV [140].
- Der Abstand zwischen HOMO und LUMO von DEC ist etwa 12 eV [32].
- Die Austrittsarbeit von Lithium liegt laut Literatur zwischen 2,4 eV und 2,9 eV. Die aktuellsten Messungen weisen hierbei auf einen Wert von etwa 2,9 eV hin, weshalb dieser Wert für die Auswertung verwendet wurde [252].

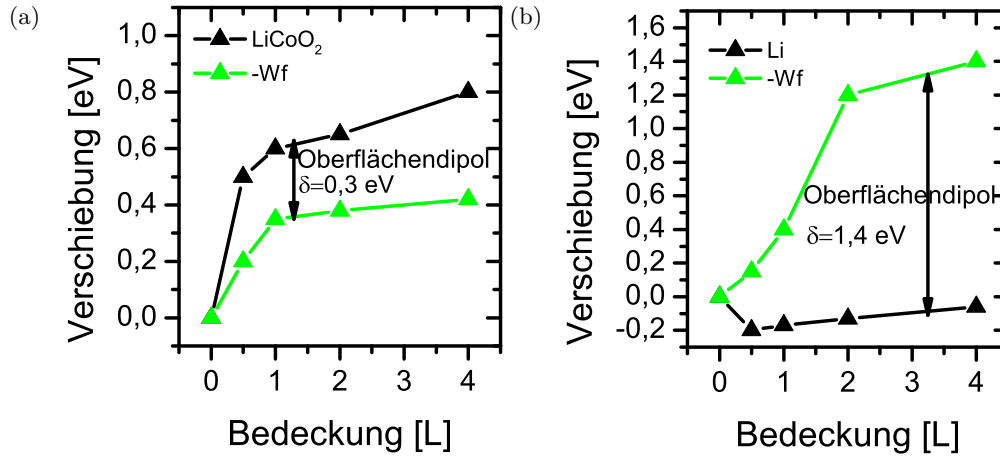


Abbildung 9.1.: Verschiebungen der Einsatzkante der Valenzbandemission des Substrats und der Austrittsarbeit an der Grenzfläche (a)  $\text{LiCoO}_2\text{-DEC}$  und (b)  $\text{Li-DEC}$ .

Ausgehend von der Differenz der Fermi-niveaus in  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{Li}$  ergibt sich eine erwartete Batteriespannung von 2,9 eV. Diese Spannung hängt nicht vom Elektrolyten ab, solange die Doppelschichten voll ausgebildet sind und die Lithium-Ionen-Konzentration im Elektrolyt der Kathode und Anode gleich ist. Da dies näherungsweise der Fall ist, ist der gemessene Wert vergleichbar mit den Messungen der offenen Zellspannung einer  $\text{LiCoO}_2\text{-Li}$  Batterie, wo mit einem komplexeren Elektrolyten eine Spannung von 3,0 eV beobachtet wurde (vergleiche Abbildung 4.15).

Nach Gerischer *et. al.* setzt sich die Batteriespannung aus einem elektrischen und einem ionischen Anteil zusammen [253]:

$$e \cdot U = \Delta\mu_{\text{Li}^+} + \Delta\mu_{e^-} \quad (9.1)$$

Unter Vernachlässigung von Oberflächendipolen zum Vakuum hin, entspricht der elektronische Anteil der Differenz der Austrittsarbeiten:

$$\Delta\mu_{e^-} = \Delta\Phi = \Phi_{\text{LCO}} - \Phi_{\text{Li}} = 4,9 \text{ eV} - 2,9 \text{ eV} = 2 \text{ eV} \quad (9.2)$$

Somit entspricht der Anteil der Elektronen knapp siebzig Prozent der Batteriespannung und macht den größten Anteil der Spannung aus. Der ionische Anteil beträgt nur etwa dreißig Prozent der offenen Batteriespannung. Dieser Wert ist vergleichbar mit Messungen bei Dünnschichtbatterien von Schwöbel [63]<sup>1</sup>: Dieser erhielt aus der Differenz der Fermi-Niveaus eine erwartete Spannung von 2,76 eV, von denen siebzig Prozent dem Anteil der Elektronen und dreißig Prozent dem Anteil der Ionen zugeordnet werden.

Wie bereits oben erwähnt, spiegelt die Differenz der Fermi-niveaus die Batteriespannung wieder. Diese entspricht in diesem Fall mit volllithiiertem Lithiumcobaltoxid 2,9 eV. Wird die Batterie geladen ist eine Verschiebung des chemischen Potentials im Lithiumcobaltoxid

<sup>1</sup>Zur Vergleichbarkeit der Daten wurde die Austrittsarbeit in der Messung von Schwöbel auf 2,9 eV angepasst.



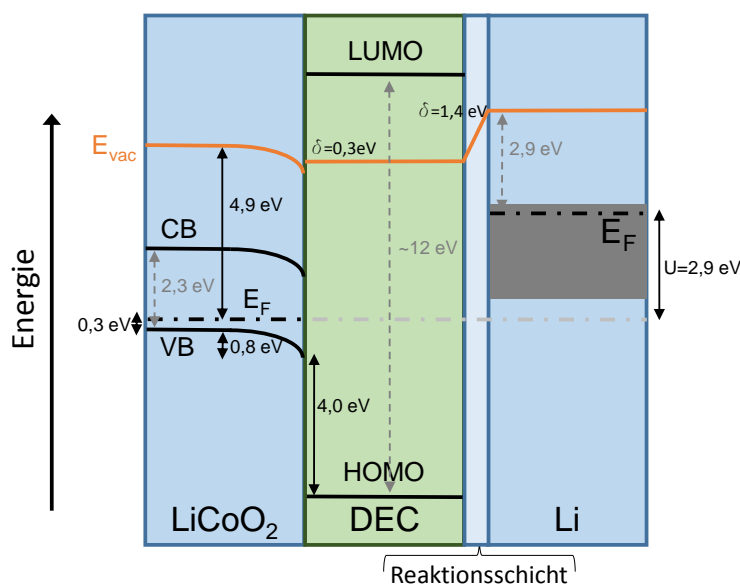


Abbildung 9.2.: Gesamtbanddiagramm der Grenzfläche  $\text{LiCoO}_2$ -DEC-Li. Die Austrittsarbeit für Lithium wurde Alchagirov *et. al.* entnommen [252].

zu erwarten, während das chemische Potential von Lithium gleich bleibt. Somit würde sich ein Anstieg der Batteriespannung ergeben.

Solche Untersuchungen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, können aber weitere Informationen über die SEI-Bildung liefern. So werden etwa aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale bei verschiedenen Ladezustände unterschiedliche SEI-Komponenten erwartet. Vergleichbare Messungen wurden zum Beispiel bereits von Cherkashinin *et. al.* und Dedryvere *et. al.* mit Elektrolyten, die Leitsalz enthielten, durchgeführt [12, 254]. Diese konnten Unterschiede in den XPS-Spektren in Abhängigkeit des Batteriepotentials beobachten.

Eine Untersuchung dieser Unterschiede anhand von Modellsystemen, also zum Beispiel nur unter Verwendung eines einzelnen Lösungsmittels als Elektrolyt könnte dabei einen tieferen Einblick in die SEI-Bildung geben. Um vergleichbare Adsorptionsexperimente bei anderen Potentialen durchführen zu können, müsste das Kathodenmaterial jedoch aufgrund der geringen ionischen Leitfähigkeit des Lösungsmittels und der in-situ-Analyse direkt im delithiierten Zustand hergestellt werden.



**Teil V.**

**Zusammenfassung und Ausblick**



# Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die fundamentalen Prozesse an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien zu untersuchen. Hierzu wurden im Rahmen von Modellexperimenten die Grenzflächen zwischen verschiedenen Elektrodenmaterialien und einzelnen Lösungsmitteln, die Bestandteil der typischen Batterieelektrolyte sind, vermessen. Als Elektrodenmaterialien dienten per RF-Magnetron-Sputtern hergestellte  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten als Kathodenmaterial sowie lithiierte Siliziumschichten als Anodenmaterial. Für die Modellexperimente wurden verschiedene Lösungsmittel schrittweise auf die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Probe aufgebracht und so die chemischen und elektronischen Prozesse an der Grenzfläche untersucht.

Für die Durchführung der Experimente mussten zunächst die technischen Voraussetzungen geschaffen werden, um diese Messungen zu ermöglichen. Hierzu zählte die Einrichtung und Optimierung des HREELS-Systems am Daisy FUN, welches im Rahmen dieses Projekts erstmals regelmäßig genutzt wurde. Außerdem wurde ein Probenträger entwickelt, der die Nutzung von Omicron-Probenträgern, wie sie am Daisy FUN verwendet werden, am Daisy BAT zulässt. Zum Probentransport ohne Luftkontakt zwischen den beiden integrierten Systemen wurde zudem der Transfer mit dem Transportsystem Daisy Move etabliert. Für die Durchführung von Adsorptionsexperimenten wurde außerdem eine Kühlung entwickelt und aufgebaut, mit der die Proben während der Messung im HREELS auf eine Temperatur von  $-190^\circ\text{C}$  gekühlt werden können. Mit diesen Entwicklungen wurde es möglich die geplanten Experimente umzusetzen.

Aus den gemessenen Daten zeigte sich, dass HREELS eine ideale Ergänzungsmethode zu den in der Arbeitsgruppe genutzte Methode der Photoemissionsspektroskopie ist. Durch die Oberflächensensitivität der Methode und der komplementären Informationen im Vergleich zur XPS können detaillierte Informationen der Grenzflächen gewonnen werden.

Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse der Arbeit kurz zusammengefasst, bevor ein Ausblick auf weitere Forschungsmöglichkeiten im Bereich der Fest-Flüssig-Grenzflächen in Lithium-Ionen-Batterien gegeben wird.

## **Präparation von lithiierten Siliziumschichten als Anodenmaterial**

Für die Durchführung von Adsorptionsexperimenten auf lithiierten Siliziumschichten mussten diese zunächst hergestellt werden. Hierzu wurden verschiedene Behandlungsmethoden von Silizium untersucht, die die native Oxidschicht sowie Kohlenwasserstoffe von der

Oberfläche entfernt. Diese würden sonst in Kontakt mit Lithium zu Lithiumoxid oder Lithiumcarbonat reagieren. Da diese Komponenten für die Experimente möglichst verhindert werden müssen, wurde gesputtertes Silizium als Substratmaterial verwendet, welches den geringsten Sauerstoff- und Kohlenstoffanteil zeigte.

Bei der Deposition von Lithium auf die Wafer wurde unabhängig von der Menge des aufgedampften Lithiums stets ein Verhältnis von etwa 2,5 Lithiumatomen pro Siliziumatom beobachtet. Mit fortschreitender Lithiierung traten keine höheren Verhältnisse auf, sondern eine Ausdehnung der Dicke der lithiierten Schicht. Aus den Schwingungsspektren konnte eine Reaktion von dem auf der Oberfläche des behandelten Siliziums verbleibenden SiOH zu LiOH nachgewiesen werden.

### **Untersuchung des Kathodenmaterials Lithiumcobaltoxid**

Für die Untersuchung der Kathodenseite wurden gesputterte Lithiumcobaltoxidschichten verwendet. Diese Schichten wurden zunächst durch verschiedene Methoden charakterisiert, um eine Vergleichbarkeit zu anderen Schichten zu gewährleisten.

Im Weiteren wurden an diesem Material erstmals HREELS-Messungen durchgeführt. Hierbei konnten zwei Moden bei 34 meV und 81 meV beobachtet werden, die den Fuchs-Kliwer-Schwingungen von  $\text{LiO}_6$  und  $\text{CoO}_6$  zugeordnet wurden. Neben diesen Schwingungen wurden auch zahlreiche weitere Banden beobachtet, die Linearkombinationen dieser Schwingungen entsprechen.

Ebenfalls wurden zahlreiche Messparameter des HREELS-Systems, wie zum Beispiel die Anregungsenergie variiert. Durch die Variation der Anregungsenergie konnte die Intensität der Schwingungsmoden so optimiert werden, dass die Gesamtintensität ausreicht, um Adsorbatmoden, welche wesentlich intensitätsschwächer sind als Fuchs-Kliwer-Schwingungen, zu identifizieren.

### **Grenzflächenexperimente mit Lithiumcobaltoxid**

Ausgehend von den hergestellten Lithiumcobaltoxidschichten wurden Grenzflächenexperimente mit Lithiumoxid, Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid durchgeführt. Für die Systeme wurden Bandverbiegungen in verschiedene Richtungen beobachtet. Außerdem konnte die Bildung eines Oberflächendipols beobachtet werden. Im Fall von Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid wurden hierbei die positiven (negativen) Ladungen im  $\text{LiCoO}_2$  ( $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiF}$ ) beobachtet. Der Dipol bei der Grenzfläche mit Lithiumoxid zeigte in die entgegengesetzte Richtung.

### **Adsorption verschiedener Lösungsmittel auf lithiiertem Silizium**

Auf lithiiertem Silizium wurden verschiedene Lösungsmittel adsorbiert und mit HREELS untersucht. Als Lösungsmittel wurden hierfür Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat und Dimethylsulfoxid verwendet. Bei allen Experimenten konnte die Bildung einer Reaktionsschicht beobachtet werden. Diese unterscheidet sich jedoch in ihrer Dicke und Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

So wurde für Ethylencarbonat die geringste Reaktivität beobachtet, gefolgt von Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat. Danach folgen Dimethylsulfoxid und Wasser, die eine deutlich höhere Reaktivität zeigten. Unabhängig vom Lösungsmittel konnten Lithiumoxid und Lithiumperoxid als Hauptkomponenten der SEI mit einem Anteil von circa sieben Prozent identifiziert werden. Zusätzlich zeigten sich weitere, lösungsmittelabhängige Komponenten. Für die linearen Carbonate konnte die Bildung von Alkoxiden und Semicarbonaten nachgewiesen werden. Im Fall von Dimethylcarbonat tritt zusätzlich Lithiumcarbonat auf, welches bei der Adsorption von Diethylcarbonat nicht nachgewiesen werden konnte. Bei Dimethylsulfoxid wurden keine schwefelhaltigen Komponenten nachgewiesen. Stattdessen konnte bei den Messungen Lithiumcarbonat identifiziert werden. Außerdem wurde das Siliziumsubstrat oxidiert. Gleiches zeigte sich auch für Ethylencarbonat. Hier wurde neben der Oxidation von Silizium die Bildung von Acetaldehyd beobachtet.

### Adsorptionsexperimente auf Lithiumcobaltoxid

Analog zu den Messungen auf lithiiertem Silizium wurden auch Adsorptionsexperimente auf Lithiumcobaltoxid durchgeführt. Diese zeigten vergleichbare Reaktionsprodukte, aber eine deutlich geringere Reaktivität. Für Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat wurde die Bildung von Lithiumalkylcarbonaten und Lithiumalkoxiden unter der Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  beobachtet. Für Ethylencarbonat traten dieselben Reaktionen wie auf  $\text{Li}_x\text{Si}$  auf: Auch hier wurde die Bildung von Lithiumcarbonat und Acetaldehyd in der Reaktionsschicht beobachtet. Bei der Adsorption von Dimethylsulfoxid konnten zahlreiche Reaktionsprodukte identifiziert werden: Hier konnten Lithiumoxid, Lithiumcarbonat sowie Lithiumsulfat nachgewiesen werden.

Generell konnten sowohl auf lithiiertem Silizium als auch auf Lithiumcobaltoxid die Reaktionsprodukte und wahrscheinlichsten Reaktionspfade identifiziert werden. Hierbei zeigten sich vergleichbare Reaktionsprodukte wie Lithiumoxid und Lithiumcarbonat, die auf eine Reduktion des Lösungsmittels zurückzuführen sind. Somit wurde, anders als in vielen Publikationen angegeben [11], keine Oxidation des Lösungsmittels beobachtet. Zudem konnte anders als in der Literatur berichtet [19] keine nennenswerte Reaktion von Lithiumcobaltoxid beobachtet werden: Die durchgeführten Messungen ergaben für kein Lösungsmittel eine Änderung des Cobaltsignals im XPS, welcher auf eine Änderung der Oxidationsstufe hinweisen könnte. Möglicherweise kommen solche Reaktionen nur durch die Verwendungen von Salzen im Elektrolyt oder bei erhöhten Potentialen zustande.

Anhand von Modellexperimenten mit Testmolekülen konnten weitere Einblicke in die initiale Wechselwirkung zwischen Lithiumcobaltoxid und Elektrolyt gewonnen werden. Adsorptionsexperimente von Ammoniak auf Lithiumcobaltoxid ergaben, dass nicht (wie von Tamura *et. al.* vorhergesagt [76]) Cobaltatome an der Oberfläche, sondern (wie in Bryantsev *et. al.* berechnet [249]) Oberflächensauerstoffe für die Reaktion verantwortlich sind. Bei der Reaktion handelt es sich somit um eine katalytisch aktive Reaktion, die nach der Bedeckung der Reaktionszentren abgeschlossen ist. Im Gegensatz dazu wird die Reaktivität auf lithiiertem Silizium auf den Transfer von Lithium-Ionen begründet.

Dies erklärt auch die unterschiedlichen Schichtdicken der Reaktionsschicht, welche auf der Kathodenseite geringer als auf der Anodenseite ist.

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist es zudem möglich, zusätzliche elektronische Zustände im Lithiumcobaltoxid zu beobachten. Diese wurden mit einem nukleophilen Angriff des Oberflächensauerstoffs mit dem Lösungsmittelmolekül in Verbindung gebracht. Aufgrund ihres Auftretens nur an der Grenzfläche und der Überlagerung mit weiteren Substratbanden ist es jedoch schwer, solche Zustände zu erkennen.

Anhand der aufgenommenen Spektren konnte für alle Adsorptionsexperimente eine Bandverbiegung nach unten im Elektrodenmaterial beobachtet werden. Dieses zeigt wie das Lithium-zu-Cobalt-Verhältnis, dass Lithium-Ionen in das Lösungsmittel und die SEI transferiert werden. Als Ursache für die Bildung der Reaktionsschicht auf den verschiedenen Materialien kommt das hohe elektrochemische Potential der Lithium-Ionen im volllithiierten Zustand in Frage.

Um die Bildung der Reaktionsschichten zu verringern oder zu modifizieren, wird die Nutzung von Schutzschichten für  $\text{LiCoO}_2$  diskutiert. Diese müssen idealerweise eine hohe Bandlücke besitzen, um den Elektronentransfer zu unterdrücken, und sollten Lithiumionen enthalten, um eine ausreichende Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten. Außerdem sollten katalytische Wechselwirkungen zwischen der Schutzschicht und dem Elektrolyt vermieden werden, da diese zur Zersetzung des Elektrolyten führen kann. Ein vielversprechendes Material für eine Schutzschicht ist  $\text{ZrO}_2$ , welches  $\text{LiCoO}_2$  vor Zersetzung schützt [255], aber eine schlechte Ionenleitfähigkeit aufweist [182], da kein Lithium enthalten ist. Eine mögliche Alternative, die dieses Problem behebt, kann Lithiumzirkonat  $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$  sein, das Lithium beinhaltet [245].

Für die weitere Untersuchung der SEI-Bildung ergeben im Ausblick mehrere vielversprechende Ansätze:

- Beispielsweise können teillithiierte  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ -Schichten mit  $0,5 \leq x \leq 1$  untersucht werden und so die Reaktivität mit den volllithiierten Proben verglichen werden. Hierbei ist anzunehmen, dass durch den geringeren Lithiumanteil das chemische Potential der Lithiumionen zurückgeht und somit die Reaktivität sinkt. Durch die Variation des Lithiierungsgrades können so möglicherweise weitere Informationen über den Reaktionsmechanismus gewonnen werden.
- Außerdem kann der Einfluss von Salz im Lösungsmittel untersucht werden. Hierfür ist es denkbar, Lösungen eines Lösungsmittels mit variabler Konzentration eines Salzes zu untersuchen und so den Einfluss des Salzes auf die Bildung der SEI zu untersuchen. Solche Experimente können jedoch aufgrund des Salzes nicht in dieser Arbeit genutzten Adsorptionsaufbau genutzt werden, sondern müssen zum Beispiel in einem Glaskreuz direkt auf die Probe aufgetropft werden. Da hierbei zudem stabiles Salz auf der Probe zurückbleibt und ein solcher experimenteller Aufbau potentiell Vereinigungen an der Probenoberfläche zurücklässt, könnten hierbei Probleme mit den Messungen am HREELS auftreten und somit wahrscheinlich nur Messungen mit XPS möglich sein.



**Teil VI.**

**Anhang**



## A. Vergleichsmessungen: Adsorption auf Silizium

In diesem Abschnitt werden die Adsorptionsexperimente verschiedener Lösungsmittel auf Silizium vorgestellt. Diese dienen zum Vergleich mit den lithiierten Siliziumschichten. Hiermit können Effekte des Siliziums von denen des Lithiums getrennt werden. Die Beschreibung und Zuordnung der Spektren erfolgte in Kapitel 6, sodass auf den folgenden Seiten nur die entsprechenden XP- und HREEL-Spektren gezeigt werden.

## A.1. Wasser

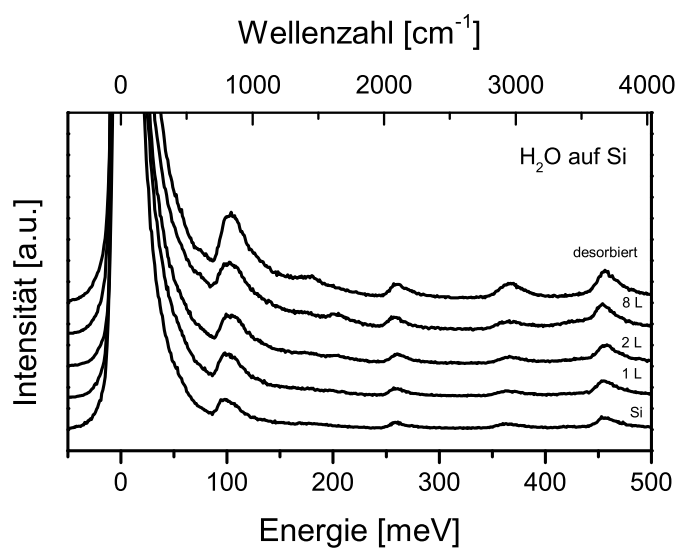


Abbildung A.1.: HREEL-Spektren der Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  auf Silizium (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

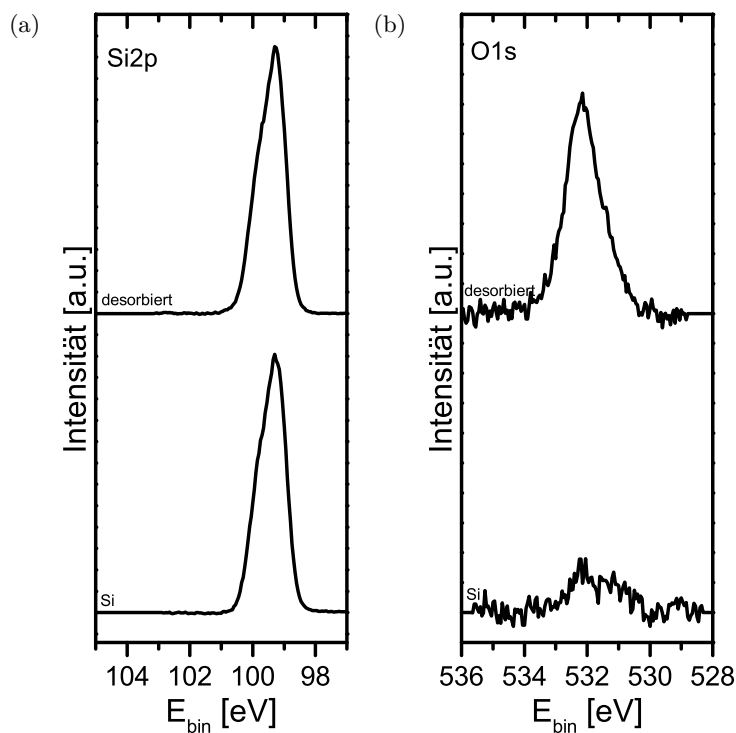


Abbildung A.2.: XP-Spektren der Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  auf Silizium (gemessen bei Raumtemperatur).

## A.2. Dimethylcarbonat

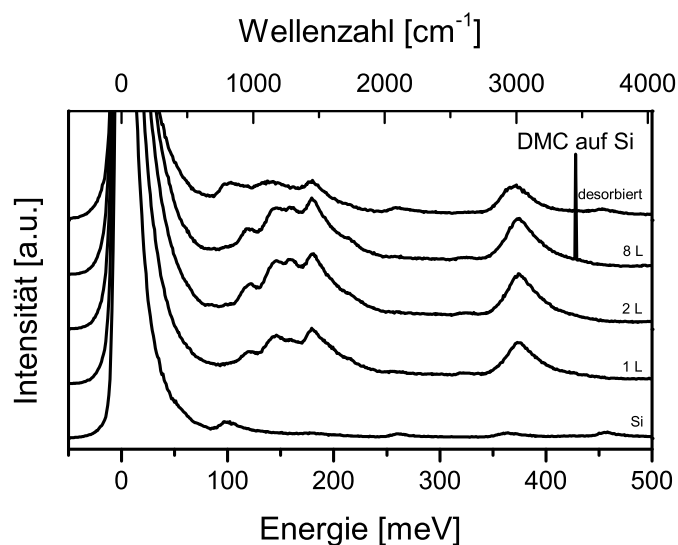


Abbildung A.3.: HREEL-Spektren der Adsorption von DMC auf Silizium (gemessen bei  $-180\text{ °C}$ ).

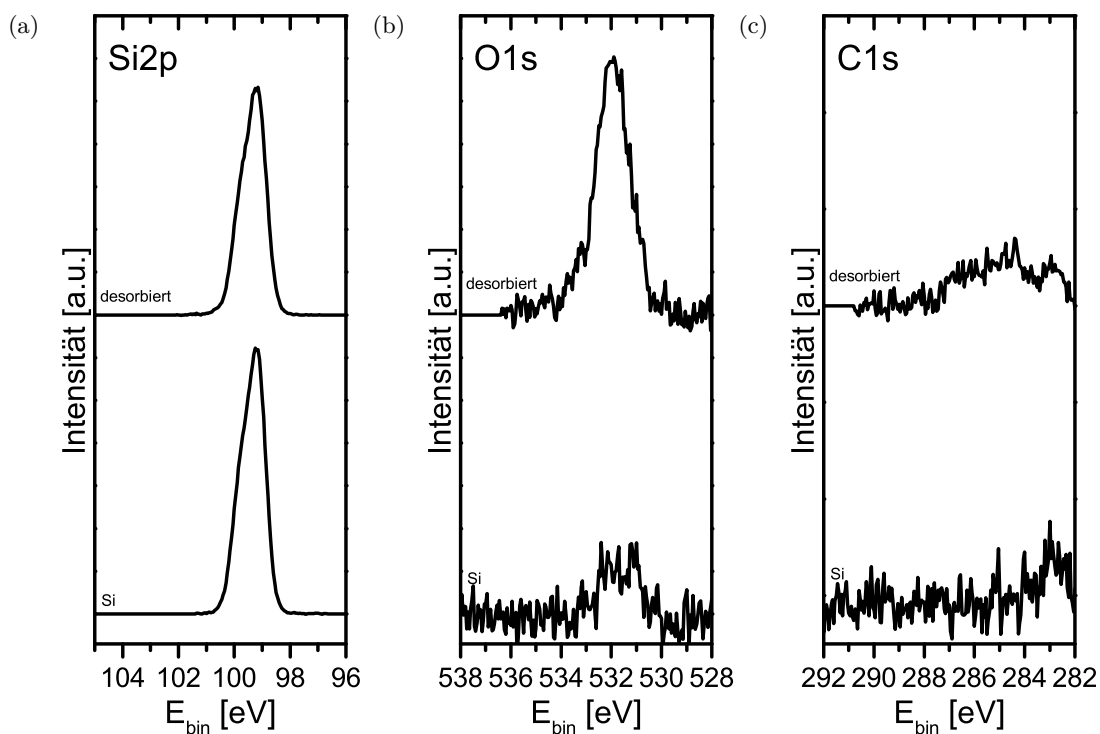


Abbildung A.4.: XP-Spektren der Adsorption von DMC auf Silizium (gemessen bei Raumtemperatur).

### A.3. Diethylcarbonat

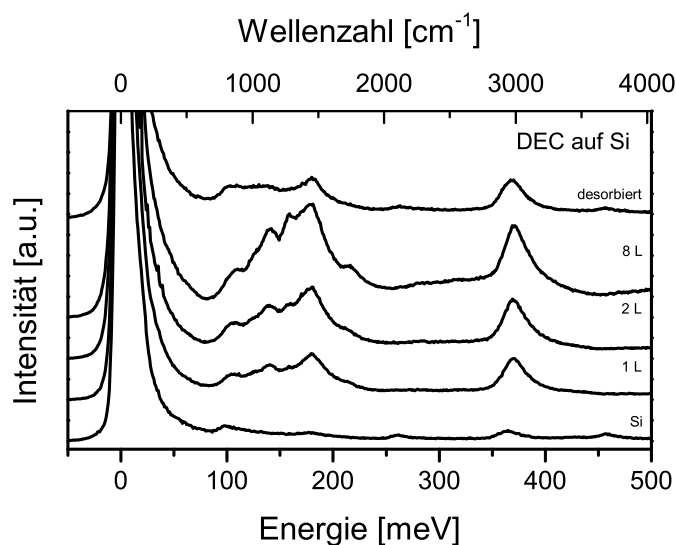


Abbildung A.5.: HREEL-Spektren der Adsorption von DEC auf Silizium (gemessen bei  $-180^\circ\text{C}$ ).

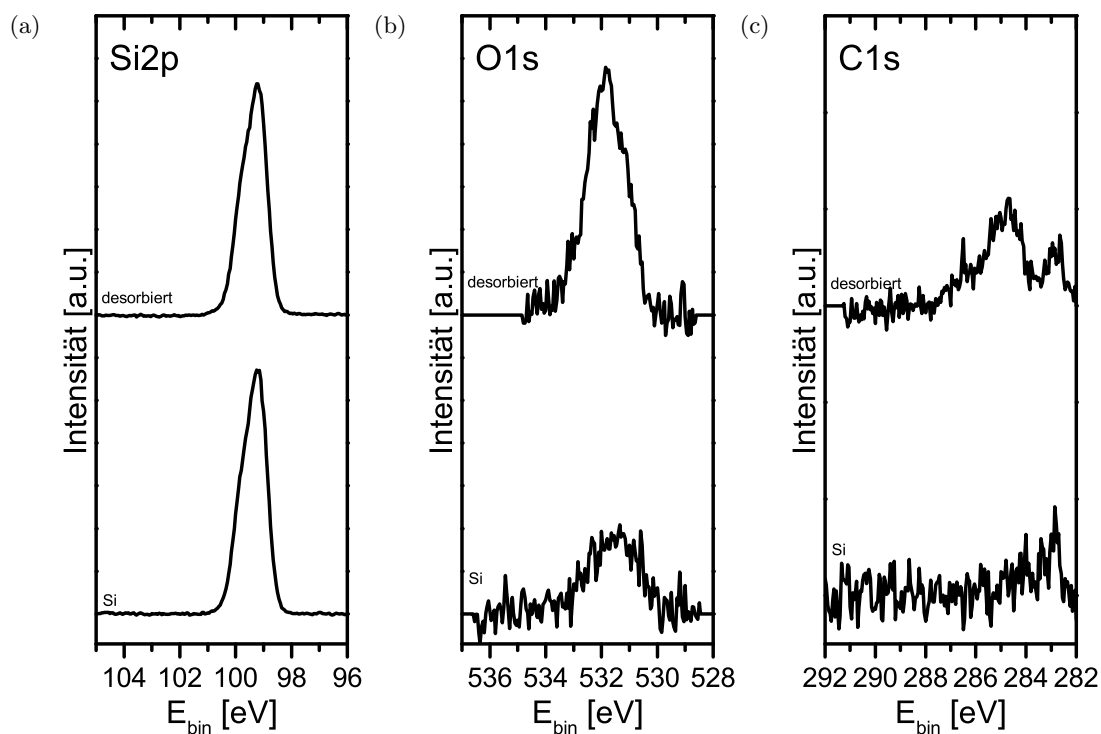


Abbildung A.6.: XP-Spektren der Adsorption von DEC auf Silizium (gemessen bei Raumtemperatur).

## A.4. Ethylencarbonat

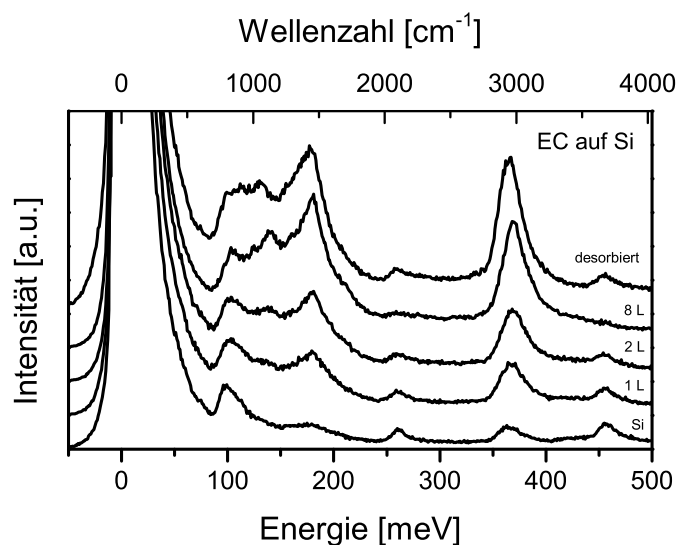


Abbildung A.7.: HREEL-Spektrum der Adsorption von Ethylencarbonat auf Silizium (gemessen bei  $-180^{\circ}\text{C}$ ).

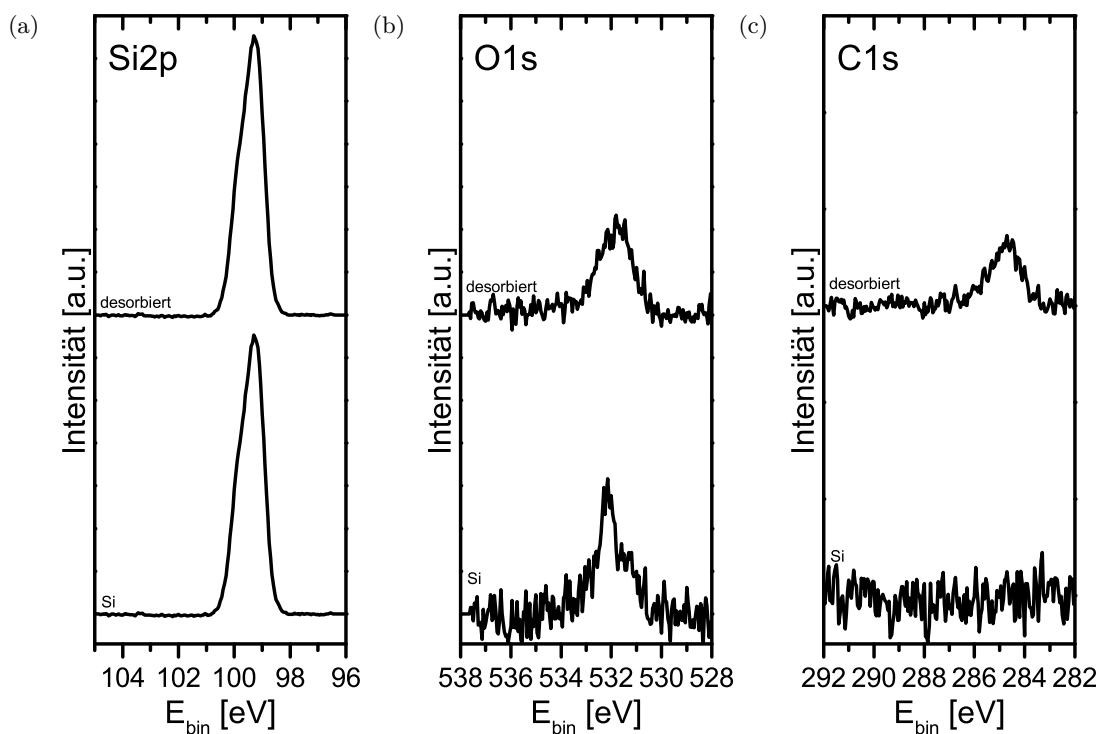


Abbildung A.8.: XP-Spektren der Adsorption von EC auf Silizium (gemessen bei Raumtemperatur).

## A.5. Dimethylsulfoxid

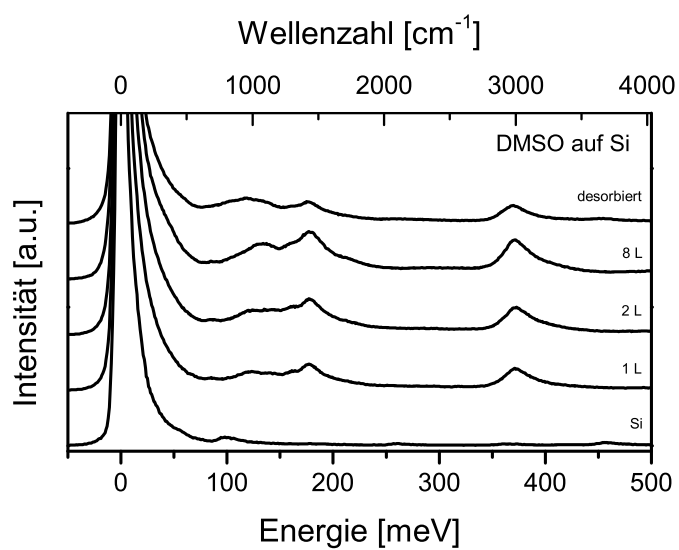


Abbildung A.9.: HREEL-Spektren der Adsorption von DMSO auf Silizium (gemessen bei  $-180\text{ °C}$ ).



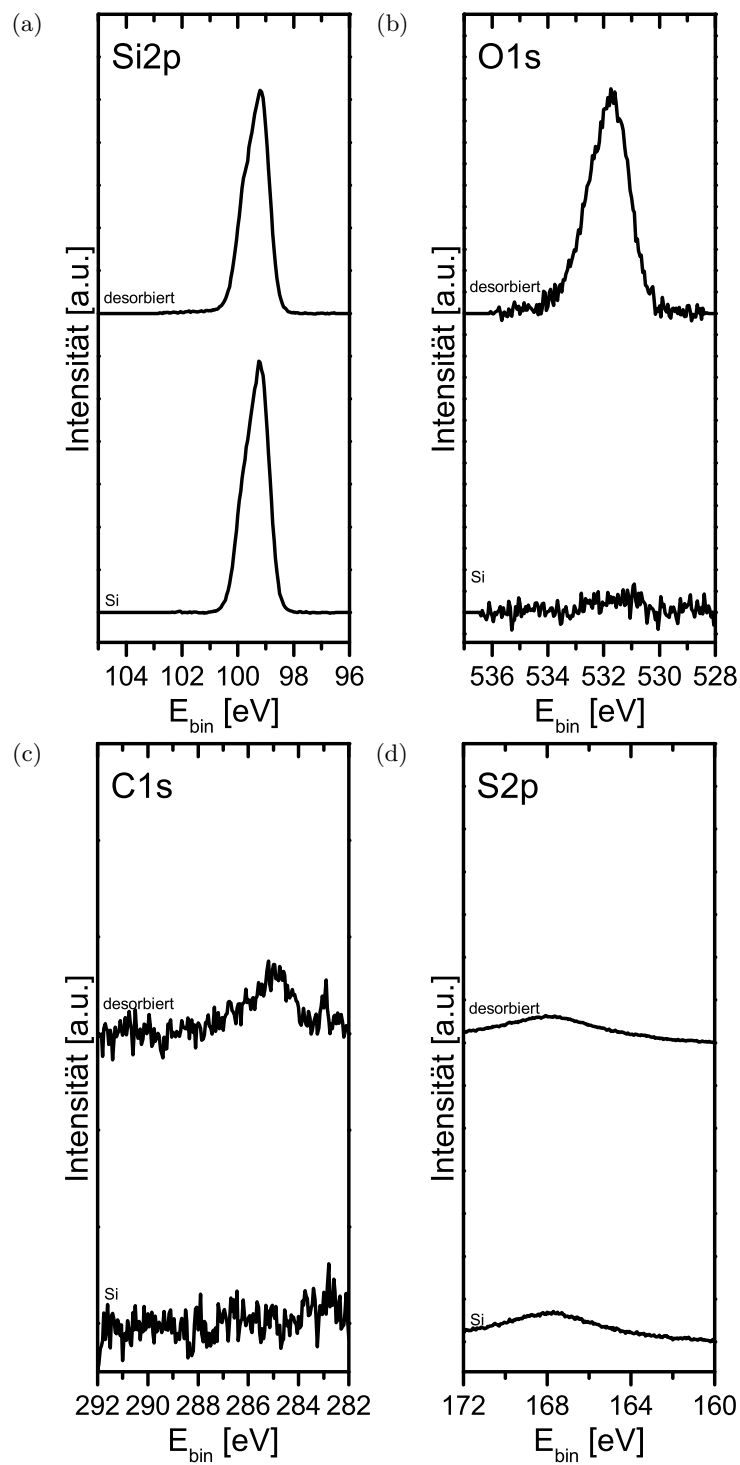


Abbildung A.10.: XP-Spektren der Adsorption von DMSO auf Silizium (gemessen bei Raumtemperatur).



## B. Adsorptionsmechanismen von SO<sub>2</sub> auf LiCoO<sub>2</sub>

Schwefeldioxid kann sowohl als Elektronen-Akzeptor als auch als Elektronen-Donator mit Lithiumcobaltoxid reagieren. Hierbei sind verschiedene Mechanismen möglich [231], die in Abbildung B.1 zusammengefasst sind:

- Schwefeldioxid kann mit Oberflächensauerstoff zu einem Sulfit (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) reagieren. Die S2p-Emission tritt bei 167,5 eV auf.
- Schwefeldioxid kann mit zwei Sauerstoffatomen an der Oberfläche zu einem Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) reagieren. Dieses wird in XP-Spektrum bei 169,0 eV erwartet.
- Schwefeldioxid kann dissoziativ mit einem Metallatom an der Oberfläche reagieren. Hierbei bildet sich eine Sulfidspezies (S<sup>2-</sup>), was im XP-Spektrum zu einer Komponente bei 162,0 eV führt.

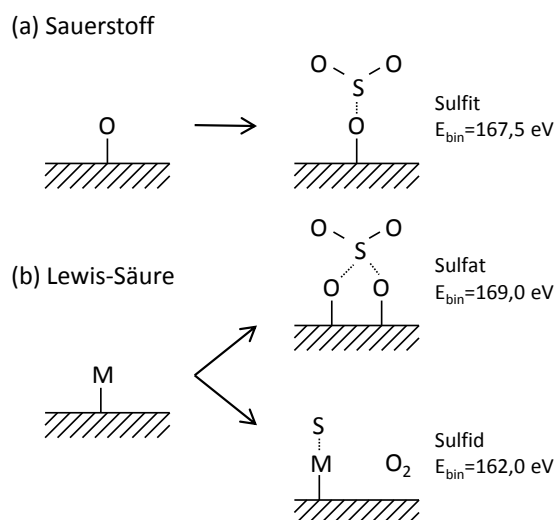


Abbildung B.1.: Schematische Darstellung der Adsorptionsmechanismen von SO<sub>2</sub> (nach [231]).



## C. Umrechnungstabelle $\text{meV} \leftrightarrow \text{cm}^{-1}$

meV	$\text{cm}^{-1}$	meV	$\text{cm}^{-1}$	meV	$\text{cm}^{-1}$
0	0	200	1613	400	3226
10	81	210	1694	410	3307
20	161	220	1774	420	3388
30	242	230	1855	430	3468
40	323	240	1936	440	3549
50	403	250	2016	450	3629
60	484	260	2097	460	3710
70	565	270	2178	470	3791
80	645	280	2258	480	3871
90	726	290	2339	490	3952
100	807	300	2420	500	4033
110	887	310	2500	510	4113
120	968	320	2581	520	4194
130	1049	330	2662	530	4275
140	1129	340	2742	540	4355
150	1210	350	2823	550	4436
160	1290	360	2904	560	4517
170	1371	370	2984	570	4597
180	1452	380	3065	580	4678
190	1532	390	3146	590	4759



## D. Schwingungsenergie von Fuchs-Kliwer-Phononen

Fuchs-Kliwer-Phononen treten an Oberflächen ionischer Proben auf und müssen daher für oberflächensensitive Messmethoden wie HREELS berücksichtigt werden. Bei diesen Schwingungen vibrieren die Kationen und Anionen in entgegengesetzte Richtungen [155], was zu einem hohen Dipolmoment und einer intensitätsstarken Schwingungsmode führt.

In diesem Abschnitt wird der energetische Zusammenhang zwischen der Schwingungsenergie, wie sie beispielsweise im Infrarotspektrum gemessen werden kann, und den Fuchs-Kliwer-Phononen hergeleitet. Weitestgehend basiert diese Herleitung dabei auf [154, 256–258].

Ausgangspunkt ist die Bewegungsgleichung für Gitterschwingung unter einem äußeren Feld  $E$ :

$$\ddot{u} = -\omega_0^2 u + \frac{e^*}{\mu} E \quad (\text{D.1})$$

Hier ist  $e^*$  die effektive Ionenladung und  $\mu$  die effektive Masse. Außerdem gilt für die Polarisierung

$$P = \frac{N}{V} e^* u + \epsilon_0 \frac{N}{V} \alpha E, \quad (\text{D.2})$$

wo  $\alpha$  die elektronische Polarisierbarkeit ist.

Geht man in den beiden Gleichungen in die Fourier-Darstellung über, ergibt sich

$$u(\omega) (\omega_0^2 - \omega^2) = \frac{e^*}{\mu} E(\omega) \quad (\text{D.3})$$

$$P(\omega) = \frac{N}{V} e^* u(\omega) + \epsilon_0 \frac{N}{V} \alpha E(\omega). \quad (\text{D.4})$$

Aus diesen beiden Gleichungen kann die dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{N}{V} \alpha + \frac{\frac{N}{V} \frac{e^{*2}}{\epsilon_0 \mu}}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (\text{D.5})$$

bestimmt werden, welche durch die Definition der statischen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$

und dem hochfrequenten Grenzwert  $\epsilon_\infty$  zu

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_0^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (\text{D.6})$$

vereinfacht werden kann.

Für die Oberflächenphononen muss außerdem die Laplace-Gleichung

$$\Delta\varphi = 0 \quad (\text{D.7})$$

erfüllt sein, die sich aus den Maxwell-Gleichungen ergibt. Die Lösung dieser Gleichung ergibt sich zu

$$\varphi = \varphi_0 e^{-q|z|} e^{i(qx - \omega t)} \quad (\text{D.8})$$

Aus der Stetigkeit der dielektrischen Verschiebung senkrecht zur Oberfläche ( $z < 0$  entspricht der Probe,  $z > 0$  dem Vakuum)

$$D_z = -\epsilon_0 \epsilon(\omega) \left. \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right|_{z \leq 0} = -\epsilon_0 \left. \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right|_{z \geq 0} \quad (\text{D.9})$$

folgt

$$\epsilon(\omega) = -1. \quad (\text{D.10})$$

Somit folgt aus Gleichung D.6 die Schwingungsfrequenz für Fuchs-Kliwer-Phononen:

$$\omega_{FK} = \omega_0 \left( \frac{\epsilon_0 + 1}{\epsilon_\infty + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{D.11})$$



# Literatur

- [1] Bundesregierung. *Elektromobilität*. [https://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Mobilitaet/podcast/\\_node.html](https://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Mobilitaet/podcast/_node.html) (besucht am 11.07.2017).
- [2] *Statistisches Jahrbuch Deutschland 2016*. Statistisches Bundesamt, 2016.
- [3] J. Rogelj, M. den Elzen, N. Höhne, T. Fransen, H. Fekete, H. Winkler, R. Schaeffer, F. Sha, K. Riahi und M. Meinshausen. *Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °C*. *Nature* **534**, 631–639 (2016). DOI: 10.1038/nature18307.
- [4] Center of Automotive Management. *Umfrage zu negativen Aspekten von Elektroautos in Deutschland im Jahr 2016*.
- [5] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard und D. Riu. *A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications*. *Journal of Power Sources* **241**, 680–689 (2013). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.040.
- [6] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und A. Hammouche. *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources* **147**, 269–281 (2005). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [7] H. Buqa, A. Würsig, J. Vetter, M. E. Spahr, F. Krumeich und P. Novák. *SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources* **153**, 385–390 (2006). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.036.
- [8] S. S. Zhang. *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources* **162**, 1379–1394 (2006). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- [9] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar und B. Ellis. *More on the performance of LiFePO<sub>4</sub> electrodes - The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature*. *Journal of Power Sources* **174**, 1241–1250 (2007). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.045.
- [10] Q. Zhang und R. E. White. *Capacity fade analysis of a lithium ion cell*. *Journal of Power Sources* **179**, 793–798 (2008). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.028.
- [11] J. B. Goodenough und Y. Kim. *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. *Chemistry of Materials* **22**, 587–603 (2010). DOI: 10.1021/cm901452z.

- [12] R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan und D. Gonbeau. *Surface film formation on electrodes in a  $\text{LiCoO}_2$ /graphite cell: A step by step XPS study*. Journal of Power Sources **174**, 462–468 (2007). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.033.
- [13] D. Aurbach, B. Markovsky, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich und Y. Cohen. *New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries*. Journal of Power Sources **81–82**, 95–111 (1999). DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00187-1.
- [14] S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe und Z. Ogumi. *Surface Film Formation on a Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries. Atomic Force Microscopy Study on the Effects of Film-Forming Additives in Propylene Carbonate Solutions*. Langmuir **17**, 8281–8286 (2001). DOI: 10.1021/1a015553h.
- [15] M. Inaba, Z. Siroma, Y. Kawatate, A. Funabiki und Z. Ogumi. *Electrochemical scanning tunneling microscopy analysis of the surface reactions on graphite basal plane in ethylene carbonate-based solvents and propylene carbonate*. Journal of Power Sources **68**, 221–226 (1997). DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02555-4.
- [16] E. Peled. *Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society **144**, L208 (1997). DOI: 10.1149/1.1837858.
- [17] D. Aurbach. *A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures*. Journal of The Electrochemical Society **143**, 3809 (1996). DOI: 10.1149/1.1837300.
- [18] M. Gauthier, T. J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H.-H. Chang, D. P. Fenning, S. F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp und Y. Shao-Horn. *Electrode-electrolyte interface in Li-ion batteries: current understanding and new insights*. The Journal of Physical Chemistry Letters **6**, 4653–4672 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b01727.
- [19] D. Takamatsu, Y. Koyama, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto und Z. Ogumi. *First in situ observation of the  $\text{LiCoO}_2$  electrode/electrolyte interface by total-reflection X-ray absorption spectroscopy*. Angewandte Chemie **51**, 11597–11601 (2012). DOI: 10.1002/anie.201203910.
- [20] D. Becker, G. Cherkashinin, R. Hausbrand und W. Jaegermann. *Adsorption of Diethyl Carbonate on  $\text{LiCoO}_2$  Thin Films. Formation of the Electrochemical Interface*. The Journal of Physical Chemistry C **118**, 962–967 (2014). DOI: 10.1021/jp405714x.
- [21] D. Aurbach. *Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides*. Journal of The Electrochemical Society **145**, 3024 (1998). DOI: 10.1149/1.1838758.

- [22] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten und M. Schmidt. *The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into  $Li_xMO_y$  Host Materials ( $M = Ni, Mn$ )*. Journal of The Electrochemical Society **147**, 1322 (2000). DOI: 10.1149/1.1393357.
- [23] M. A. Carrillo Solano. *Development of artificial surface layers for thin film cathode materials*. Dissertation. TU Darmstadt, 2016.
- [24] N. Schulz, R. Hausbrand, L. Dimesso und W. Jaegermann. *XPS-Surface Analysis of SEI Layers on Li-Ion Cathodes: Part I. Investigation of Initial Surface Chemistry*. Journal of The Electrochemical Society **165**, A819–A832 (2017).
- [25] E. Peled und S. Menkin. *SEI: Past, Present and Future*. Journal of The Electrochemical Society **164**, A1703–A1719 (2017). DOI: 10.1149/2.1441707jes.
- [26] Y. Wang, R. Kováčik, B. Meyer, K. Kotsis, D. Stodt, V. Staemmler, H. Qiu, F. Traeger, D. Langenberg, M. Muhler und C. Wöll.  *$CO_2$  activation by ZnO through the formation of an unusual tridentate surface carbonate*. Angewandte Chemie **46**, 5624–5627 (2007). DOI: 10.1002/anie.200700564.
- [27] Wu, Estrada und Goodman. *New approach to high-resolution electron-energy-loss spectroscopy of polar materials: Studies of water and methanol adsorption on ultrathin  $MgO(100)$  films*. Physical Review Letters **67**, 2910–2913 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevLett.67.2910.
- [28] P. A. Thiel, R. A. DePaola und F. M. Hoffmann. *The vibrational spectra of chemisorbed molecular clusters.  $H_2O$  on  $Ru(001)$* . The Journal of Chemical Physics **80**, 5326 (1984). DOI: 10.1063/1.446561.
- [29] E. Martono und J. M. Vohs. *Reaction of  $CO$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3OH$  on Zn-Modified  $Pt(111)$  Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry C **117**, 6692–6701 (2013). DOI: 10.1021/jp400798q.
- [30] H.-J. Freund und E. Umbach. *Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films*. Springer, 1993.
- [31] M. Bozorgchenani, M. Naderian, H. Farkhondeh, J. Schnaidt, B. Uhl, J. Bansmann, A. Groß, R. J. Behm und F. Buchner. *Structure Formation and Thermal Stability of Mono- and Multilayers of Ethylene Carbonate on  $Cu(111)$ . A Model Study of the Electrode/Electrolyte Interface*. The Journal of Physical Chemistry C **120**, 16791–16803 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05012.
- [32] J.-K. Park. *Principles and applications of lithium secondary batteries*. Wiley, 2012.
- [33] Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupré, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez und D. Guyomard. *The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries*. Journal of Materials Chemistry **21**, 6201 (2011). DOI: 10.1039/c1jm10213c.
- [34] U. Kasavajjula, C. Wang und A. J. Appleby. *Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells*. Journal of Power Sources **163**, 1003–1039 (2007). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.084.

- [35] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins und Y. Cui. *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*. Nature nanotechnology **3**, 31–35 (2008). DOI: 10.1038/nnano.2007.411.
- [36] X. H. Liu, H. Zheng, L. Zhong, S. Huang, K. Karki, L. Q. Zhang, Y. Liu, A. Kushima, W. T. Liang, J. W. Wang, J.-H. Cho, E. Epstein, S. A. Dayeh, S. T. Picraux, T. Zhu, J. Li, J. P. Sullivan, J. Cumings, C. Wang, S. X. Mao, Z. Z. Ye, S. Zhang und J. Y. Huang. *Anisotropic swelling and fracture of silicon nanowires during lithiation*. Nano Letters **11**, 3312–3318 (2011). DOI: 10.1021/nl201684d.
- [37] M. N. Obrovac und L. J. Krause. *Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder*. Journal of The Electrochemical Society **154**, A103 (2007). DOI: 10.1149/1.2402112.
- [38] H. Wu und Y. Cui. *Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries*. Nano Today **7**, 414–429 (2012). DOI: 10.1016/j.nantod.2012.08.004.
- [39] C. Pereira-Nabais, J. Światowska, A. Chagnes, A. Gohier, S. Zanna, A. Seyeux, P. Tran-Van, C.-S. Cojocaru, M. Cassir und P. Marcus. *Insight into the Solid Electrolyte Interphase on Si Nanowires in Lithium-Ion Battery. Chemical and Morphological Modifications upon Cycling*. The Journal of Physical Chemistry C **118**, 2919–2928 (2014). DOI: 10.1021/jp409762m.
- [40] Gillard. *Leçons de Physique*. 1904.
- [41] J.-M. Tarascon und M. Armand. *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature **414**, 359 (2001). DOI: 10.1038/35104644.
- [42] M. S. Whittingham. *Electrical energy storage and intercalation chemistry*. Science **192**, 1126–1127 (1976). DOI: 10.1126/science.192.4244.1126.
- [43] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman und J. B. Goodenough. *Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>: A new cathode material for batteries of high energy density*. Materials Research Bulletin **15**, 783–789 (1980). DOI: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [44] M. Winter und J. O. Besenhard. *Wiederaufladbare Batterien*. Chemie in unserer Zeit **33**, 320–332 (1999). DOI: 10.1002/ciuz.19990330603.
- [45] R. A. Huggins. *Advanced batteries. Materials science aspects*. Springer, 2009.
- [46] M. Kaus. *Phosphoolivine als Kathodenmaterialien für Li-Ionen Batterien*. Dissertation. TU Darmstadt, 2016.
- [47] D. Ensling. *Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur dünner Lithiumkobaltoxidschichten*. Dissertation. TU Darmstadt, 2007.
- [48] H. Porthault, R. Baddour-Hadjean, F. Le Cras, C. Bourbon und S. Franger. *Raman study of the spinel-to-layered phase transformation in sol-gel LiCoO<sub>2</sub> cathode powders as a function of the post-annealing temperature*. Vibrational Spectroscopy **62**, 152–158 (2012). DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.05.004.
- [49] E. Rossen, J. Reimers und J. Dahn. *Synthesis and electrochemistry of spinel LT-LiCoO<sub>2</sub>*. Solid State Ionics **62**, 53–60 (1993). DOI: 10.1016/0167-2738(93)90251-W.

- [50] S. Kang. *Electrochemical and structural properties of HT-LiCoO<sub>2</sub> and LT-LiCoO<sub>2</sub> prepared by the citrate sol-gel method*. Solid State Ionics **120**, 155–161 (1999). DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00559-1.
- [51] H. J. Orman und P. J. Wiseman. *Cobalt(III) lithium oxide, CoLiO<sub>2</sub>. Structure refinement by powder neutron diffraction*. Acta Crystallographica C **40**, 12–14 (1984). DOI: 10.1107/S0108270184002833.
- [52] W. D. Johnston, R. R. Heikes und D. Sestrich. *The preparation, crystallography, and magnetic properties of the Li<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O system*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **7**, 1–13 (1958). DOI: 10.1016/0022-3697(58)90175-6.
- [53] B. Garcia. *Electrochemical Properties of Low Temperature Crystallized LiCoO<sub>2</sub>*. Journal of The Electrochemical Society **144**, 1179 (1997). DOI: 10.1149/1.1837569.
- [54] G. G. Amatucci. *CoO<sub>2</sub>, The End Member of the Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> Solid Solution*. Journal of The Electrochemical Society **143**, 1114 (1996). DOI: 10.1149/1.1836594.
- [55] X. Lu, Y. Sun, Z. Jian, X. He, L. Gu, Y.-S. Hu, H. Li, Z. Wang, W. Chen, X. Duan, L. Chen, J. Maier, S. Tsukimoto und Y. Ikuhara. *New insight into the atomic structure of electrochemically delithiated O3-Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> nanoparticles*. Nano letters **12**, 6192–6197 (2012). DOI: 10.1021/nl303036e.
- [56] S. Laubach, S. Laubach, P. C. Schmidt, D. Ensling, S. Schmid, W. Jaegermann, A. Thissen, K. Nikolowski und H. Ehrenberg. *Changes in the crystal and electronic structure of LiCoO<sub>2</sub> and LiNiO<sub>2</sub> upon Li intercalation and de-intercalation*. Physical Chemistry Chemical Physics **11**, 3278–3289 (2009). DOI: 10.1039/b901200a.
- [57] L. Bohne. *Integrierte 3D-Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien: Dünnschichtkathoden auf strukturierten Substraten und elektrochemische Eigenschaften*. Dissertation. TU Darmstadt, 2012.
- [58] A. Mukhopadhyay und B. W. Sheldon. *Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries*. Progress in Materials Science **63**, 58–116 (2014). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.02.001.
- [59] J. H. Kim. Dissertation. Seoul National University, 2006.
- [60] D. Ma, Z. Cao und A. Hu. *Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries*. Nano-Micro Letters **6**, 347–358 (2014). DOI: 10.1007/s40820-014-0008-2.
- [61] J. Rohrer und K. Albe. *Insights into Degradation of Si Anodes from First-Principle Calculations*. The Journal of Physical Chemistry C **117**, 18796–18803 (2013). DOI: 10.1021/jp401379d.
- [62] J. Rohrer und P. Kaghazchi. *Structure sensitivity in the decomposition of ethylene carbonate on Si anodes*. ChemPhysChem **15**, 3950–3954 (2014). DOI: 10.1002/cphc.201402456.
- [63] A. Schwöbel. *Präparation und Charakterisierung von LiPON Feststoffelektrolyt Dünnschichten und deren Grenzflächen*. Dissertation. TU Darmstadt, 2015.

- [64] S. H. Jee, M.-J. Lee, H. S. Ahn, D.-J. Kim, J. W. Choi, S. J. Yoon, S. C. Nam, S. H. Kim und Y. S. Yoon. *Characteristics of a new type of solid-state electrolyte with a LiPON interlayer for Li-ion thin film batteries*. Solid State Ionics **181**, 902–906 (2010). DOI: 10.1016/j.ssi.2010.04.017.
- [65] K. Edström, T. Gustafsson und J. O. Thomas. *The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery*. Electrochimica Acta **50**, 397–403 (2004). DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.049.
- [66] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons und S. J. Harris. *Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents*. Journal of The Electrochemical Society **156**, A1019 (2009). DOI: 10.1149/1.3239850.
- [67] P. Novák, F. Joho, R. Imhof, J.-C. Panitz und O. Haas. *In situ investigation of the interaction between graphite and electrolyte solutions*. Journal of Power Sources **81–82**, 212–216 (1999). DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00119-6.
- [68] G. E. Blomgren. *Electrolytes for advanced batteries*. Journal of Power Sources **81–82**, 112–118 (1999). DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00188-3.
- [69] H. Berg. *Batteries for Electric Vehicles*. Cambridge University Press, 2015.
- [70] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot und C. Delacourt. *Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society **156**, A145 (2009). DOI: 10.1149/1.3043429.
- [71] C. Pereira-Nabais, J. Świątowska, A. Chagnes, F. Ozanam, A. Gohier, P. Tran-Van, C.-S. Cojocar, M. Cassir und P. Marcus. *Interphase chemistry of Si electrodes used as anodes in Li-ion batteries*. Applied Surface Science **266**, 5–16 (2013). DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.10.165.
- [72] M. Nie, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose und B. L. Lucht. *Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C **117**, 13403–13412 (2013). DOI: 10.1021/jp404155y.
- [73] E. Radvanyi, E. de Vito, W. Porcher und S. Jouanneau Si Larbi. *An XPS/AES comparative study of the surface behaviour of nano-silicon anodes for Li-ion batteries*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **29**, 1120 (2014). DOI: 10.1039/c3ja50362c.
- [74] R. Ruffo, S. S. Hong, C. K. Chan, R. A. Huggins und Y. Cui. *Impedance Analysis of Silicon Nanowire Lithium Ion Battery Anodes*. The Journal of Physical Chemistry C **113**, 11390–11398 (2009). DOI: 10.1021/jp901594g.
- [75] Y.-C. Lu, A. N. Mansour, N. Yabuuchi und Y. Shao-Horn. *Probing the Origin of Enhanced Stability of  $\text{AlPO}_4$  Nanoparticle Coated  $\text{LiCoO}_2$  during Cycling to High Voltages. Combined XRD and XPS Studies*. Chemistry of Materials **21**, 4408–4424 (2009). DOI: 10.1021/cm900862v.

- [76] T. Tamura, M. Kohyama und S. Ogata. *Combination of first-principles molecular dynamics and XANES simulations for LiCoO<sub>2</sub>-electrolyte interfacial reactions in a lithium-ion battery*. Physical Review B **96** (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.035107.
- [77] K. Yamamoto, T. Minato, S. Mori, D. Takamatsu, Y. Orikasa, H. Tanida, K. Nakanishi, H. Murayama, T. Masese, T. Mori, H. Arai, Y. Koyama, Z. Ogumi und Y. Uchimoto. *Improved Cyclic Performance of Lithium-Ion Batteries. An Investigation of Cathode/Electrolyte Interface via In Situ Total-Reflection Fluorescence X-ray Absorption Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C **118**, 9538–9543 (2014). DOI: 10.1021/jp5011132.
- [78] Somozo. *Oszillator*. Wikipedia. abgerufen am 2016. <https://de.wikipedia.org/wiki/Oszillator> (besucht am 01.11.2016).
- [79] V. E. Henrich und P. A. Cox. *The surface science of metal oxides*. Cambridge University Press, 1996.
- [80] M. Ohring. *The Materials Science of Thin Films. Plasma and Ion Beam Processing of Thin Films*. Academic Press, 1992.
- [81] K. Ellmer und T. Welzel. *Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films. Role of energetic particle (ion) bombardment*. Journal of Materials Research **27**, 765–779 (2012). DOI: 10.1557/jmr.2011.428.
- [82] H. Günzler und H.-U. Gremlich. *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*. Wiley, 2003.
- [83] M. Fleischmann, P. J. Hendra und A. J. McQuillan. *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chemical Physics Letters **26**, 163–166 (1974). DOI: 10.1016/0009-2614(74)85388-1.
- [84] S. Nie. *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*. Science **275**, 1102–1106 (1997). DOI: 10.1126/science.275.5303.1102.
- [85] R. G. Greenler. *Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques*. The Journal of Chemical Physics **44**, 310 (1966). DOI: 10.1063/1.1726462.
- [86] X. D. Zhu, H. Suhr und Y. R. Shen. *Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation*. Physical Review B **35**, 3047–3050 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevB.35.3047.
- [87] H. Ibach und D. L. Mills. *Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations*. Academic Press, 1982.
- [88] D. Roy. *Optimum deflection angle for cylindrical and spherical electrostatic spectrometer*. Applied Physics Letters **16**, 413 (1970). DOI: 10.1063/1.1653047.
- [89] O. Skibbe. *Über den Einfluß von Oberflächendefekten auf Molekülschwingungen von Ethen auf der Kupfer(111)-Oberfläche. Schwingungsspektroskopische Untersuchung mit Elektronen und Infrarotlicht*. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2006.

- [90] D. L. Mills. *Interaction of low-energy electrons with surface lattice vibrations*. Progress in Surface Science **8**, 143–180 (1977). DOI: 10.1016/0079-6816(77)90008-9.
- [91] M. H. Mohamed, L. L. Kesmodel, B. M. Hall und D. L. Mills. *Surface phonon dispersion on Cu(111)*. Physical Review B **37**, 2763 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.37.2763.
- [92] U. Harten, J. P. Toennies und C. Wöll. *Helium time-of-flight spectroscopy of surface-phonon dispersion curves of the noble metals*. Faraday Discussions of the Chemical Society **80**, 137–149 (1985). DOI: 10.1039/DC9858000137.
- [93] V. Bortolani, G. Santoro, U. Harten und J. P. Toennies. *Surface phonon calculations for noble metals. Comparison with he-surface scattering experiments*. Surface Science **148**, 82–89 (1984). DOI: 10.1016/0039-6028(84)90032-3.
- [94] V. Bortolani, A. Franchini, F. Nizzoli und G. Santoro. *Explanation of the Anomalous Peak Observed in He-Atom Scattering from Ag(111)*. Physical Review Letters **52**, 429–432 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.429.
- [95] H. R. Verma. *Atomic and Nuclear Analytical Methods. XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*. Springer, 2007.
- [96] J. J. Yeh und I. Lindau. *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters*. Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**, 1–155 (1985). DOI: 10.1016/0092-640X(85)90016-6.
- [97] A. Klein. *Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides*. Thin Solid Films **520**, 3721–3728 (2012). DOI: 10.1016/j.tsf.2011.10.055.
- [98] R. L. Anderson. *Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions*. IBM Journal of Research and Development **4**, 283–287 (1960). DOI: 10.1147/rd.43.0283.
- [99] J. Klett. *Interface and catalyst investigation for solar water splitting*. Dissertation. TU Darmstadt, 2016.
- [100] D. A. Shirley. *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*. Physical Review B **5**, 4709–4714 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [101] Specs. *SPECS DELTA 0.5. Instrumentation and Software V3.1*. 2014.
- [102] V. C. Angadi und T. Walther. *Core-Loss Edge Detection and Background Subtraction Techniques for EELS*. 2014.
- [103] Pfeiffer Vacuum. *Massenspektroskopie*. 2015.
- [104] C. Stuhlmann, G. Bogdányi und H. Ibach. *Surface phonons of the hydrogen-terminated Si(111)(1×1) surface*. Physical Review B **45**, 6786–6792 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.45.6786.
- [105] P. Dumas, Y. J. Chabal und P. Jakob. *Morphology of hydrogen terminated Si(111) and Si(100) surfaces upon etching in HF and buffered-HF solutions*. Surface Science **269-270**, 867–878 (1992). DOI: 10.1016/0039-6028(92)91363-G.



- [106] H. Ikeda, Y. Nakagawa, M. Toshima, S. Furuta, S. Zaima und Y. Yasuda. *Initial oxidation of H-terminated Si(111) surfaces studied by HREELS*. Applied Surface Science **117–118**, 109–113 (1997). DOI: 10.1016/S0169-4332(97)80061-X.
- [107] H. Kato, T. Taoka, S. Nishikata, G. Sazaki, T. Yamada, R. Czajka, A. Wawro, K. Nakajima, A. Kasuya und S. Suto. *Preparation of an Ultraclean and Atomically Controlled Hydrogen-Terminated Si(111)-(1×1) Surface Revealed by High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, Atomic Force Microscopy, and Scanning Tunneling Microscopy. Aqueous NH<sub>4</sub>F Etching Process of Si(111)*. Japanese Journal of Applied Physics **46**, 5701–5705 (2007). DOI: 10.1143/JJAP.46.5701.
- [108] H. Wieder, M. Cardona und C. R. Guarnieri. *Vibrational spectrum of hydrogenated amorphous Si-C films*. Physica Status Solidi B **92**, 99–112 (1979). DOI: 10.1002/pssb.2220920112.
- [109] Y. Catherine und G. Turban. *Reactive plasma deposited Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub> films*. Thin Solid Films **60**, 193–200 (1979). DOI: 10.1016/0040-6090(79)90189-5.
- [110] Y. Catherine, A. Zamouche, J. Bullo und M. Gauthier. *Ion bombardment effects in plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon carbide films. A comparative study of d.c. and r.f. discharges*. Thin Solid Films **109**, 145–158 (1983). DOI: 10.1016/0040-6090(83)90134-7.
- [111] H. Ikeda, K. Hotta, S. Furuta, S. Zaima und Y. Yasuda. *Initial Oxidation Processes of H-Terminated Si(100) Surfaces Studied by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*. Japanese Journal of Applied Physics **35**, 1069–1072 (1996). DOI: 10.1143/JJAP.35.1069.
- [112] H. Ikeda, Y. Nakagawa, S. Zaima, Y. Ishibashi und Y. Yasuda. *Initial Oxidation Processes of H-Terminated Si(100) Surfaces Analyzed using a Random Sequential Adsorption Model*. Japanese Journal of Applied Physics **38**, 3422–3425 (1999). DOI: 10.1143/JJAP.38.3422.
- [113] T. D. Hatchard und J. R. Dahn. *In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon*. Journal of The Electrochemical Society **151**, A838 (2004). DOI: 10.1149/1.1739217.
- [114] A. Bordes, E. de Vito, C. Haon, C. Secouard, A. Montani und P. Marcus. *Investigation of Lithium Insertion Mechanisms of a Thin-Film Si Electrode by Coupling Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Focused-Ion-Beam/SEM*. ACS Applied Materials & Interfaces **7**, 27853–27862 (2015). DOI: 10.1021/acsami.5b09261.
- [115] B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau und K. Edström. *Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Chemistry of Materials **24**, 1107–1115 (2012). DOI: 10.1021/cm2034195.

- [116] M. Chen, J. Roszell, E. V. Scoullous, C. Riplinger, B. E. Koel und E. A. Carter. *Effect of Temperature on the Desorption of Lithium from Molybdenum(110) Surfaces: Implications for Fusion Reactor First Wall Materials*. The Journal of Physical Chemistry B **120**, 6110–6119 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpccb.6b02092.
- [117] A. Fick. *Ueber Diffusion*. Annalen der Physik und Chemie **170**, 59–86 (1855). DOI: 10.1002/andp.18551700105.
- [118] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda und O. Yamamoto. *Li-ion diffusion in amorphous Si films prepared by RF magnetron sputtering: A comparison of using liquid and polymer electrolytes*. Materials Chemistry and Physics **120**, 421–425 (2010). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.11.031.
- [119] T. Graham. *The Bakerian Lecture. On the Diffusion of Liquids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London **140**, 1–46 (1850). DOI: 10.1098/rstl.1850.0001.
- [120] M. L. Shek, J. Hrbek, T. K. Sham und G.-Q. Xu. *A soft X-ray study of the interaction of oxygen with Li*. Surface Science **234**, 324–334 (1990). DOI: 10.1016/0039-6028(90)90564-0.
- [121] S. P. Kowalczyk, L. Ley, F. R. McFeely, R. A. Pollak und D. A. Shirley. *X-Ray Photoemission from Sodium and Lithium*. Physical Review B **8**, 3583–3585 (1973). DOI: 10.1103/PhysRevB.8.3583.
- [122] G. K. Wertheim, P. van Attekum und S. Basu. *Electronic structure of lithium graphite*. Solid State Communications **33**, 1127–1130 (1980). DOI: 10.1016/0038-1098(80)91089-3.
- [123] E. Bersch, S. Rangan, R. A. Bartynski, E. Garfunkel und E. Vescovo. *Band offsets of ultrathin high- $k$  oxide films with Si*. Physical Review B **78**, 141 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.085114.
- [124] D. A. Zatsepin, P. Mack, A. E. Wright, B. Schmidt und H.-J. Fitting. *XPS analysis and valence band structure of a low-dimensional  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  system after  $\text{Si}^+$  ion implantation*. Physica Status Solidi A **208**, 1658–1661 (2011). DOI: 10.1002/pssa.201026713.
- [125] W. Wan, Q. Zhang, Y. Cui und E. Wang. *First principles study of lithium insertion in bulk silicon*. Journal of Physics. Condensed Matter **22**, 415501 (2010). DOI: 10.1088/0953-8984/22/41/415501.
- [126] S. Kim, S. J. Choi, K. Zhao, H. Yang, G. Gobbi, S. Zhang und J. Li. *Electrochemically driven mechanical energy harvesting*. Nature Communications **7**, 10146 (2016). DOI: 10.1038/ncomms10146.
- [127] M. Balkanski und W. Nazarewicz. *Infrared study of localized vibrations in silicon due to boron and lithium*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **27**, 671–684 (1966). DOI: 10.1016/0022-3697(66)90218-6.

- [128] P. Dumas und Y. J. Chabal. *Electron-energy-loss characterization of the hydrogen terminated Si(111) and Si(100) surfaces obtained by etching in  $\text{NH}_4\text{F}$* . Chemical Physics Letters **181**, 537–543 (1991). DOI: 10.1016/0009-2614(91)80309-L.
- [129] B. Naydenov. *Vibrational spectroscopy studies of clean and adsorbate covered Si(100) surfaces*. Dissertation. Technische Universität München, 2002.
- [130] M. Eremtchenko, F. S. Tautz, R. Ötting, V. M. Polyakov, F. Schwierz, G. Cherkashinin und J. A. Schaefer. *Surface phonons of clean and hydrogen terminated Si(110) surfaces*. Surface Science **582**, 159–172 (2005). DOI: 10.1016/j.susc.2005.03.013.
- [131] L. H. Jones. *The Infrared Spectra and Structure of  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and the Deuterium Species. Remark on Fundamental Frequency of  $\text{OH}^-$* . The Journal of Chemical Physics **22**, 217–219 (1954). DOI: 10.1063/1.1740033.
- [132] R. M. Hexter. *Infrared Spectrum of Single Crystals of  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOD}$ , and  $\text{LiOH} \cdot \text{LiOD}$* . The Journal of Chemical Physics **34**, 941–947 (1961). DOI: 10.1063/1.1731697.
- [133] A. Ott. *Interstitial-Like Diffusion of Copper in Lithium*. Journal of Applied Physics **40**, 2395–2396 (1969). DOI: 10.1063/1.1658002.
- [134] L. Baggetto, R. A. H. Niessen, F. Roozeboom und P. H. L. Notten. *High Energy Density All-Solid-State Batteries. A Challenging Concept Towards 3D Integration*. Advanced Functional Materials **18**, 1057–1066 (2008). DOI: 10.1002/adfm.200701245.
- [135] L. Baggetto, J. Oudenhoven, T. van Dongen, J. H. Klotwijk, M. Mulder, R. Niessen, M. de Croon und P. Notten. *On the electrochemistry of an anode stack for all-solid-state 3D-integrated batteries*. Journal of Power Sources **189**, 402–410 (2009). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.07.076.
- [136] H. C. M. Knoops, L. Baggetto, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, J. H. Klotwijk, F. Roozeboom, R. A. H. Niessen, P. H. L. Notten und W. M. M. Kessels. *Deposition of  $\text{TiN}$  and  $\text{TaN}$  by Remote Plasma ALD for  $\text{Cu}$  and  $\text{Li}$  Diffusion Barrier Applications*. Journal of The Electrochemical Society **155**, G287 (2008). DOI: 10.1149/1.2988651.
- [137] R. Hausbrand, A. Schwöbel, W. Jaegermann, M. Motzko und D. Ensling. *Surface and Interface Analysis of  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiPON}$  Thin Films by Photoemission. Implications for  $\text{Li}$ -Ion Batteries*. Zeitschrift für Physikalische Chemie (2015). DOI: 10.1515/zpch-2014-0664.
- [138] D. Ensling, A. Thissen und W. Jaegermann. *On the formation of lithium oxides and carbonates on  $\text{Li}$  metal electrodes in comparison to  $\text{LiCoO}_2$  surface phases investigated by photoelectron spectroscopy*. Applied Surface Science **255**, 2517–2523 (2008). DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.07.196.
- [139] J. P. Kemp und P. A. Cox. *Electronic structure of  $\text{LiCoO}_2$  and related materials; photoemission studies*. Journal of Physics: Condensed Matter **2**, 9653–9667 (1990). DOI: 10.1088/0953-8984/2/48/018.

- [140] D. Ensling, A. Thissen, S. Laubach, P. C. Schmidt und W. Jaegermann. *Electronic structure of  $\text{LiCoO}_2$  thin films. A combined photoemission spectroscopy and density functional theory study*. Physical Review B **82** (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.195431.
- [141] L. Dahéron, H. Martinez, R. Dedryvère, I. Baraille, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas und D. Gonbeau. *Surface Properties of  $\text{LiCoO}_2$  Investigated by XPS Analyses and Theoretical Calculations*. The Journal of Physical Chemistry C **113**, 5843–5852 (2009). DOI: 10.1021/jp803266w.
- [142] V. R. Galakhov, V. V. Karelina, D. G. Kellerman, V. S. Gorshkov, N. A. Ovechkina und M. Neumann. *Electronic structure, x-ray spectra, and magnetic properties of the  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  nonstoichiometric oxides*. Physics of the Solid State **44**, 266–273 (2002). DOI: 10.1134/1.1451011.
- [143] J. H. Parker, D. W. Feldman und M. Ashkin. *Raman Scattering by Silicon and Germanium*. Physical Review **155**, 712–714 (1967). DOI: 10.1103/PhysRev.155.712.
- [144] W. Huang und R. Frech. *Vibrational spectroscopic and electrochemical studies of the low and high temperature phases of  $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Ni}$  or  $\text{Ti}$ )*. Solid State Ionics **86–88**, 395–400 (1996). DOI: 10.1016/0167-2738(96)00158-0.
- [145] S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos und R. Salot. *High performance sputtered  $\text{LiCoO}_2$  thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect*. Electrochimica Acta **60**, 121–129 (2012). DOI: 10.1016/j.electacta.2011.11.033.
- [146] A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, E. Rodriguez Castellon und J. Santos. *Enhancing the electrochemical properties of LT- $\text{LiCoO}_2$  in lithium cells by doping with Mn*. Journal of Power Sources **128**, 286–291 (2004). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.061.
- [147] W. G. Fateley. *Infrared and raman selection rules for molecular and lattice vibrations. The correlation method*. Wiley, 1972.
- [148] B. A. deAngelis, R. E. Newnham und W. B. White. *Factor group analysis of the vibrational spectra of crystals: A review and consolidation*. American Mineralogist **255–268** (1972).
- [149] C. Julien. *Local cationic environment in lithium nickel–cobalt oxides used as cathode materials for lithium batteries*. Solid State Ionics **136–137**, 887–896 (2000). DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00503-8.
- [150] H. Ibach. *Optical Surface Phonons in Zinc Oxide Detected by Slow-Electron Spectroscopy*. Physical Review Letters **24**, 1416–1418 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevLett.24.1416.
- [151] L. Jin. *Structure and reactivity of different ZnO and Cu/ZnO surfaces studied by HREELS*. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum, 2013.

- [152] S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson und M. A. Langell. *Cobalt oxide surface chemistry. The interaction of  $\text{CoO}(100)$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$  with oxygen and water.* Journal of Molecular Catalysis A **281**, 49–58 (2008). DOI: 10.1016/j.molcata.2007.08.023.
- [153] Y. Wang. *High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy on Perfect and Defective Oxide Surfaces.* Zeitschrift für Physikalische Chemie **222**, 927–964 (2008). DOI: 10.1524/zpch.2008.6016.
- [154] K. L. Kliever und R. Fuchs. *Optical Modes of Vibration in an Ionic Crystal Slab.* Physical Review **144**, 495–503 (1966). DOI: 10.1103/PhysRev.144.495.
- [155] G. A. Carson, M. H. Nassir, K. W. Wulser und M. A. Langell. *Fuchs-Kliever HREEL Phonon Spectrum of Single Crystal  $\text{NiO}(100)$  and of  $\text{Ni}(100)/\text{NiO}(111)$  and  $\text{Ni}(100)/\text{NiO}(100)$  Thin Films.* Surface Science Spectra **5**, 229–234 (1998). DOI: 10.1116/1.1247842.
- [156] F. X. Hart und J. B. Bates. *Lattice model calculation of the strain energy density and other properties of crystalline  $\text{LiCoO}_2$ .* Journal of Applied Physics **83**, 7560 (1998). DOI: 10.1063/1.367521.
- [157] K. J. Rao, H. Benqlilou-Moudden, B. Desbat, P. Vinatier und A. Levasseur. *Infrared Spectroscopic Study of  $\text{LiCoO}_2$  Thin Films.* Journal of Solid State Chemistry **165**, 42–47 (2002). DOI: 10.1006/jssc.2001.9487.
- [158] Y. Kim, H. Lee und S. Kang. *First-principles and experimental investigation of the morphology of layer-structured  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiCoO}_2$ .* Journal of Materials Chemistry **22**, 12874 (2012). DOI: 10.1039/c2jm31145c.
- [159] L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, D. Flahaut, M. Ménétrier, C. Delmas und D. Gonbeau. *Possible Explanation for the Efficiency of Al-Based Coatings on  $\text{LiCoO}_2$ . Surface Properties of  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  Solid Solution.* Chemistry of Materials **21**, 5607–5616 (2009). DOI: 10.1021/cm901972e.
- [160] D. Kramer und G. Ceder. *Tailoring the Morphology of  $\text{LiCoO}_2$ . A First Principles Study.* Chemistry of Materials **21**, 3799–3809 (2009). DOI: 10.1021/cm9008943.
- [161] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot und T. S. Turner. *Electronic structure of  $\text{CoO}$ ,  $\text{Li-doped CoO}$ , and  $\text{LiCoO}_2$ .* Physical Review B **44**, 6090–6103 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevB.44.6090.
- [162] H. Nienhaus und W. Mönch. *Dispersion of  $\text{GaAs}(110)$  surface phonons measured with HREELS.* Physical Review B **50**, 11750–11754 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.50.11750.
- [163] H. Nienhaus und W. Mönch. *Surface phonons in  $\text{InP}(110)$ .* Surface Science **328**, L561–L565 (1995). DOI: 10.1016/0039-6028(95)00234-0.
- [164] H. Nienhaus. *Phonons in  $(110)$  surfaces of III-V compound semiconductors.* Physical Review B **56**, 13194–13201 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.56.13194.

- [165] E. M. Malone, S. C. Petitto und M. A. Langell. *Fuchs–Kliwer phonon spectrum of  $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$  single crystal surfaces by high resolution electron energy loss spectroscopy*. Solid State Communications **130**, 571–575 (2004). DOI: 10.1016/j.ssc.2004.03.040.
- [166] E. Fick. *Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie*. Aula-Verlag, 1988.
- [167] L. Li, C. Tindall, O. Takaoka, Y. Hasegawa und T. Sakurai. *Structural and vibrational properties of 6H-SiC(0001) surfaces studied using STM/HREELS*. Surface Science **385**, 60–65 (1997). DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00143-X.
- [168] L. H. Dubois und G. P. Schwartz. *Surface optical phonons and hydrogen chemisorption on polar and nonpolar faces of GaAs, InP, and GaP*. Physical Review B **26**, 794–802 (1982). DOI: 10.1103/PhysRevB.26.794.
- [169] A. A. Lucas und J. P. Vigneron. *Theory of electron energy loss spectroscopy from surfaces of anisotropic materials*. Solid State Communications **49**, 327–330 (1984). DOI: 10.1016/0038-1098(84)90579-9.
- [170] P. Lambin, J.-P. Vigneron und A. A. Lucas. *Computation of the surface electron-energy-loss spectrum in specular geometry for an arbitrary plane-stratified medium*. Computer Physics Communications **60**, 351–364 (1990). DOI: 10.1016/0010-4655(90)90034-X.
- [171] R. Brendel und D. Bormann. *An infrared dielectric function model for amorphous solids*. Journal of Applied Physics **71**, 1–6 (1992). DOI: 10.1063/1.350737.
- [172] K. L. Kostov, F. O. Schumann, S. Polzin, D. Sander und W. Widdra. *NiO growth on Ag(001). A layer-by-layer vibrational study*. Physical Review B **94** (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.075438.
- [173] B. Weber. *Koordinationschemie. Grundlagen und aktuelle Trends*. Springer, 2014.
- [174] C. K. Jørgensen, C.-H. de Verdier, J. Glomset und N. A. Sørensen. *Studies of Absorption Spectra. Absorption Bands as Gaussian Error Curves*. Acta Chemica Scandinavica **8**, 1495–1501 (1954). DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-1495.
- [175] T. Kroll. *On the electronic structure of layered sodium cobalt oxides*. Dissertation. Technische Universität Münster, 2006.
- [176] J. A. Shihada. *Abscheidung und XPS/UPS-Analyse von dünnen Lithiumoxidschichten*. Bachelorarbeit. TU Darmstadt, 2015.
- [177] K. P. C. Yao, D. G. Kwabi, R. A. Quinlan, A. N. Mansour, A. Grimaud, Y.-L. Lee, Y.-C. Lu und Y. Shao-Horn. *Thermal Stability of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O}$  for Li-Air Batteries. In Situ XRD and XPS Studies*. Journal of The Electrochemical Society **160**, A824–A831 (2013). DOI: 10.1149/2.069306jes.
- [178] D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion und P. Aped. *The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate*. Journal of Electroanalytical Chemistry **339**, 451–471 (1992). DOI: 10.1016/0022-0728(92)80467-I.

- [179] S.-P. Kim, A. C. van Duin und V. B. Shenoy. *Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries. A molecular dynamics study*. Journal of Power Sources **196**, 8590–8597 (2011). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.061.
- [180] K. Ikeda, Y. Wakisaka, T. Mizokawa, C. Iwai, K. Miyoshi und J. Takeuchi. *Electronic structure of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  studied by photoemission spectroscopy and unrestricted Hartree-Fock calculations*. Physical Review B **82** (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.075126.
- [181] A. Milewska, K. Świerczek, J. Tobola, F. Boudoire, Y. Hu, D. K. Bora, B. S. Mun, A. Braun und J. Molenda. *The nature of the nonmetal-metal transition in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  oxide*. Solid State Ionics **263**, 110–118 (2014). DOI: 10.1016/j.ssi.2014.05.011.
- [182] T. Ferber. *Change in electronic structure of Ti and  $\text{LiCoO}_2$  induced by Li thin film deposition*. Research Lab Report. 2016.
- [183] F. H. Ning, X. Gong, F. Y. Rao, X. M. Zeng und C. Y. Ouyang. *The Performance of Li-doped  $\text{LiCoO}_2$  for Li-ion Battery: A First-Principles Study*. International Journal of Electrochemical Science 1951–1959 (2016).
- [184] E. A. Mikajlo, K. L. Nixon, V. A. Coleman und M. J. Ford. *The electronic band structure of  $\text{Li}_2\text{O}$ . Testing theoretical predictions using electron momentum spectroscopy*. Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 3587 (2002).
- [185] T. Osaka und I. Shindo. *Infrared reflectivity and Raman scattering of lithium oxide single crystals*. Solid State Communications **51**, 421–424 (1984). DOI: 10.1016/0038-1098(84)90126-1.
- [186] J. Garche. *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Elsevier, 2009.
- [187] M. Vos, G. G. Marmitt, Y. Finkelstein und R. Moreh. *Determining the band gap and mean kinetic energy of atoms from reflection electron energy loss spectra*. The Journal of Chemical Physics **143**, 104203 (2015). DOI: 10.1063/1.4929911.
- [188] F. A. Miller und C. H. Wilkins. *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions*. Analytical Chemistry **24**, 1253–1294 (1952). DOI: 10.1021/ac60068a007.
- [189] S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant und D. Gonbeau. *Influence of the lithium salt nature over the surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries. An XPS study*. Applied Surface Science **253**, 4895–4905 (2007). DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.10.071.
- [190] S. Samarin, O. M. Artamonov, A. A. Suvorova, A. D. Sergeant und J. F. Williams. *Measurements of insulator band parameters using combination of single-electron and two-electron spectroscopy*. Solid State Communications **129**, 389–393 (2004). DOI: 10.1016/j.ssc.2003.11.008.
- [191] T. R. Jow. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. Springer, 2014.
- [192] W. Jaegermann und T. Mayer.  *$\text{H}_2\text{O}$  and OH on semiconductors* (2015). DOI: 10.1007/10932216\_6.

- [193] G. Cherkashinin und W. Jaegermann. *Dissociative adsorption of  $H_2O$  on  $LiCoO_2$  (00l) surfaces: Co reduction induced by electron transfer from intrinsic defects*. The Journal of Chemical Physics **144**, 184706 (2016). DOI: 10.1063/1.4948610.
- [194] M. Motzko, M. A. Carrillo Solano, W. Jaegermann und R. Hausbrand. *Photoemission Study on the Interaction Between  $LiCoO_2$  Thin Films and Adsorbed Water*. The Journal of Physical Chemistry C **119**, 23407–23412 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05793.
- [195] M. A. Henderson. *An HREELS and TPD study of water on  $TiO_2(110)$ . The extent of molecular versus dissociative adsorption*. Surface Science **355**, 151–166 (1996). DOI: 10.1016/0039-6028(95)01357-1.
- [196] M. A. Henderson. *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited*. Surface Science Reports **46**, 1–308 (2002). DOI: 10.1016/S0167-5729(01)00020-6.
- [197] V. E. Henrich. *The surfaces of metal oxides*. Reports on Progress in Physics **48**, 1481–1541 (1985). DOI: 10.1088/0034-4885/48/11/001.
- [198] H. Ibach und S. Lehwald. *The bonding of water molecules to platinum surfaces*. Surface Science **91**, 187–197 (1980). DOI: 10.1016/0039-6028(80)90079-5.
- [199] A. Lobo und H. Conrad. *Interaction of  $H_2O$  with the  $RuO_2(110)$  surface studied by HREELS and TDS*. Surface Science **523**, 279–286 (2003). DOI: 10.1016/S0039-6028(02)02459-7.
- [200] E. M. Stuve, R. J. Madix und B. A. Sexton. *The adsorption and reaction of  $H_2O$  on clean and oxygen covered  $Ag(110)$* . Surface Science Letters **111**, A379 (1981). DOI: 10.1016/0167-2584(81)90208-5.
- [201] H. Tochihara und S. Mizuno. *A coverage-dependent reaction of Li adatoms on  $Cu(001)$  with  $H_2O$* . Chemical Physics Letters **194**, 51–56 (1992). DOI: 10.1016/0009-2614(92)85741-R.
- [202] X. Wang und L. Andrews. *Infrared spectra and structures of the coinage metal dihydroxide molecules*. Inorganic chemistry **44**, 9076–9083 (2005). DOI: 10.1021/ic051201c.
- [203] E. G. Brame, S. Cohen, J. L. Margrave und V. W. Meloche. *Infra-red spectra of inorganic solids. Peroxides, peroxide hydrates, and superoxides*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry **4**, 90–92 (1957). DOI: 10.1016/0022-1902(57)80089-X.
- [204] J. E. Katon und M. D. Cohen. *The Vibrational Spectra and Structure of Dimethyl Carbonate and its Conformational Behavior*. Canadian Journal of Chemistry **53**, 1378–1386 (1975). DOI: 10.1139/v75-191.
- [205] B. P. Kar. *Conformations of molecules containing and pi systems: matrix isolation infrared and AB initio studies*. Homi Bhabha National Institute Kalpakam, 2012.
- [206] A. L. Smith. *The Coblentz Society Desk Book of Infrared Spectra*. The Coblentz Society, 1982.



- [207] J. D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw und L. G. Benning. *The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite*. *Nanoscale* **3**, 265–271 (2011). DOI: 10.1039/c0nr00589d.
- [208] B. Westerhoff und R. Holze. *In situ Infrared Spectroscopy at Electrodes. On the Adsorption of CO and CO<sub>2</sub> on Copper, Platinum and Gold*. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **97**, 418–421 (1993). DOI: 10.1002/bbpc.19930970330.
- [209] H.-J. Freund und M. W. Roberts. *Surface chemistry of carbon dioxide*. *Surface Science Reports* **25**, 225–273 (1996). DOI: 10.1016/S0167-5729(96)00007-6.
- [210] W. Behrendt, G. Gattow und M. Dräger. *Über Chalkogenolate. LXI. Untersuchungen über Halbester der Kohlensäure*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **397**, 237–246 (1973). DOI: 10.1002/zaac.19733970303.
- [211] N. Birks, G. H. Meier und F. S. Pettit. *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*. Cambridge University Press, 2009.
- [212] P. A. Brooksby und W. Fawcett. *The mid-infrared (attenuated total reflection) spectroscopy of ethylene carbonate in water*. *Spectrochimica Acta* **57**, 1207–1221 (2001). DOI: 10.1016/S1386-1425(00)00463-7.
- [213] C. L. Angell. *The infra-red spectra and structure of ethylene carbonate*. *Transactions of the Faraday Society* **52**, 1178 (1956). DOI: 10.1039/tf9565201178.
- [214] F. Buchner, H. Farkhondeh, M. Bozorgchenani, B. Uhl und R. J. Behm. *Temperature induced structural and chemical changes of ultrathin ethylene carbonate films on Cu(111)*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 11191–11195 (2014). DOI: 10.1039/c4cp01417k.
- [215] M. Fingerle, T. Späth, N. Schulz und R. Hausbrand. *Adsorption of ethylene carbonate on lithium cobalt oxide thin films. A synchrotron-based spectroscopic study of the surface chemistry*. *Chemical Physics* (2017). DOI: 10.1016/j.chemphys.2017.09.004.
- [216] X. Zhang, J. K. Pugh und P. N. Ross. *Computation of Thermodynamic Oxidation Potentials of Organic Solvents Using Density Functional Theory*. *Journal of The Electrochemical Society* **148**, E183 (2001). DOI: 10.1149/1.1362546.
- [217] T. Shimanouchi. *Tables of molecular vibrational frequencies*. National Standard Reference Data Series. U.S. Government Print Office, 1968.
- [218] F. Bournel, C. Laffon, P. Parent und G. Tourillon. *Adsorption of some substituted ethylene molecules on Pt(111) at 95 K. NEXAFS, XPS and UPS studies*. *Surface Science* **350**, 60–78 (1996). DOI: 10.1016/0039-6028(95)01254-0.
- [219] M. A. Schroeder, N. Kumar, A. J. Pearse, C. Liu, S. B. Lee, G. W. Rubloff, K. Leung und M. Noked. *DMSO-Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Interface in the Rechargeable Li-O<sub>2</sub> Battery Cathode: Theoretical and Experimental Perspectives on Stability*. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 11402–11411 (2015). DOI: 10.1021/acsami.5b01969.

- [220] F. A. Cotton und R. Francis. *Sulfoxides as Ligands. A Preliminary Survey of Methyl Sulfoxide Complexes*. Journal of the American Chemical Society **82**, 2986–2991 (1960). DOI: 10.1021/ja01497a003.
- [221] B. A. Sexton, N. R. Avery und T. W. Turney. *A spectroscopic study of the coordination of dimethyl sulfoxide to a platinum (111) surface*. Surface Science **124**, 162–174 (1983). DOI: 10.1016/0039-6028(83)90342-4.
- [222] P. M. Wood. *The redox potential for dimethyl sulphoxide reduction to dimethyl sulphide*. FEBS Letters **124**, 11–14 (1981). DOI: 10.1016/0014-5793(81)80042-7.
- [223] R. A. Nyquist und R. O. Kagel. *Infrared spectra of inorganic compounds*. Academic Press, 1997.
- [224] J. F. Moulder und J. Chastain. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp, 1992.
- [225] D. Grand, A. Bernas und E. Amouyal. *Photoionization of aqueous indole. Conduction band edge and energy gap in liquid water*. Chemical Physics **44**, 73–79 (1979). DOI: 10.1016/0301-0104(79)80064-6.
- [226] T. Goulet, A. Bernas, C. Ferradini und J.-P. Jay-Gerin. *On the electronic structure of liquid water. Conduction-band tail revealed by photoionization data*. Chemical Physics Letters **170**, 492–496 (1990). DOI: 10.1016/S0009-2614(90)87090-E.
- [227] A. Bernas, C. Ferradini und J.-P. Jay-Gerin. *On apparent contradictions in some photophysical properties of liquid water*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **117**, 171–173 (1998). DOI: 10.1016/S1010-6030(98)00349-9.
- [228] National Institute of Standards and Technology, Hrsg. *NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook. Lithium carbonate*. 2009.
- [229] G. Illing, D. Heskett, E. W. Plummer, H.-J. Freund, J. Somers, T. Lindner, A. M. Bradshaw, U. Buskotte, M. Neumann, U. Starke, K. Heinz, P. L. de Andres, D. Saldin und J. B. Pendry. *Adsorption and reaction of CO<sub>2</sub> on Ni(110). X-ray photoemission, near-edge X-ray absorption fine-structure and diffuse leed studies*. Surface Science **206**, 1–19 (1988). DOI: 10.1016/0039-6028(88)90010-6.
- [230] S. J. Atkinson, C. R. Brundle und M. W. Roberts. *Ultra-violet and X-ray photoelectron spectroscopy (UPS and XPS) of CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on molybdenum and gold films*. Faraday Discussions of the Chemical Society **58**, 62 (1974). DOI: 10.1039/dc9745800062.
- [231] N. Andreu, D. Flahaut, R. Dedryvère, M. Minvielle, H. Martinez und D. Gonbeau. *XPS investigation of surface reactivity of electrode materials: effect of the transition metal*. ACS Applied Materials & Interfaces **7**, 6629–6636 (2015). DOI: 10.1021/am5089764.

- [232] C. Guimon, A. Zouiten, A. Boreave, G. Pfister-Guillouzo, P. Schulz, F. Fitoussi und C. Quet. *Surface and subsurface acidity of faujasite-type zeolites in relation to their composition. An XPS and TPD of ammonia study*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **90**, 3461 (1994). DOI: 10.1039/ft9949003461.
- [233] Y. J. Kim, J. Cho, T.-J. Kim und B. Park. *Suppression of Cobalt Dissolution from the  $\text{LiCoO}_2$  Cathodes with Various Metal-Oxide Coatings*. Journal of The Electrochemical Society **150**, A1723 (2003). DOI: 10.1149/1.1627347.
- [234] S. Coluccia, S. Lavagnino und L. Marchese. *Adsorption and dissociation of Ammonia on the hydroxylated surface of magnesium oxide powders*. Journal of the Chemical Society **83**, 477 (1987). DOI: 10.1039/f19878300477.
- [235] A. A. Tsyganenko, D. V. Pozdnyakov und V. N. Filimonov. *Infrared study of surface species arising from ammonia adsorption on oxide surfaces*. Journal of Molecular Structure **29**, 299–318 (1975). DOI: 10.1016/0022-2860(75)85038-1.
- [236] A. C. Kizilkaya, J. W. Niemantsverdriet und C. J. Weststrate. *Ammonia Adsorption and Decomposition on  $\text{Co}(0001)$  in Relation to Fischer–Tropsch Synthesis*. The Journal of Physical Chemistry C **120**, 3834–3845 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11609.
- [237] P. van Helden, I. M. Ciobîcă und R. L. Coetzer. *The size-dependent site composition of FCC cobalt nanocrystals*. Catalysis Today **261**, 48–59 (2016). DOI: 10.1016/j.cattod.2015.07.052.
- [238] D. Becker, G. Cherkashinin, R. Hausbrand und W. Jaegermann. *XPS study of diethyl carbonate adsorption on  $\text{LiCoO}_2$  thin films*. Solid State Ionics **230**, 83–85 (2013). DOI: 10.1016/j.ssi.2012.08.004.
- [239] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon und D. Gonbeau. *XPS Identification of the Organic and Inorganic Components of the Electrode/Electrolyte Interface Formed on a Metallic Cathode*. Journal of The Electrochemical Society **152**, A689 (2005). DOI: 10.1149/1.1861994.
- [240] T. Späth, M. Fingerle, N. Schulz, W. Jaegermann und R. Hausbrand. *Adsorption of Dimethyl Sulfoxide on  $\text{LiCoO}_2$  Thin Films. Interface Formation Studied by Photoemission Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C **120**, 20142–20148 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05881.
- [241] G. Zhuang, Y. Chen und P. N. Ross. *The Reaction of Lithium with Dimethyl Carbonate and Diethyl Carbonate in Ultrahigh Vacuum Studied by X-ray Photoemission Spectroscopy*. Langmuir **15**, 1470–1479 (1999). DOI: 10.1021/1a980454y.
- [242] C. Papp, R. Denecke und H.-P. Steinrück. *Adsorption and reaction of cyclohexene on a  $\text{Ni}(111)$  surface*. Langmuir **23**, 5541–5547 (2007). DOI: 10.1021/1a0635909.
- [243] G. V. Zhuang, H. Yang, P. N. Ross, K. Xu und T. R. Jow. *Lithium Methyl Carbonate as a Reaction Product of Metallic Lithium and Dimethyl Carbonate*. Electrochemical and Solid-State Letters **9**, A64–A68 (2006). DOI: 10.1149/1.2142157.

- [244] N. Liu, H. Li, Z. Wang, X. Huang und L. Chen. *Origin of Solid Electrolyte Interphase on Nanosized  $\text{LiCoO}_2$* . *Electrochemical and Solid-State Letters* **9**, A328–A331 (2006). DOI: 10.1149/1.2200138.
- [245] M. Frericks. *Lithium Zirconate Protective Layers for Lithium-Ion-Battery Applications*. Masterarbeit. TU Darmstadt, 2017.
- [246] K. Kimura, S. Katsumata, T. Yamazaki und H. Wakabayashi. *UV photoelectron spectra and sum rule consideration*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **6**, 41–52 (1975). DOI: 10.1016/0368-2048(75)85020-1.
- [247] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata. *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*. Japan Scientific Societies Press, 1981.
- [248] F. Buchner, M. Fingerle, J. Kim, T. Späth, R. Hausbrand und R. J. Behm. *Adsorption of Ultrathin Films of Ethylene Carbonate on Lithium Cobalt oxide - A Model Study of the Cathode-Electrolyte Interface*. in Vorbereitung (2017).
- [249] V. S. Bryantsev und M. Blanco. *Computational Study of the Mechanisms of Superoxide-Induced Decomposition of Organic Carbonate-Based Electrolytes*. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 379–383 (2011). DOI: 10.1021/jz1016526.
- [250] J. Maier. *Physical chemistry of ionic materials ions and electrons in solids*. Wiley, 2004.
- [251] P. G. Bruce. *Solid state electrochemistry*. Chemistry of solid state materials. Cambridge University Press, 2003.
- [252] B. B. Alchagirov, L. K. Afaunova, F. F. Dyshekova und R. K. Arkhestov. *Lithium electron work function. State of the art*. *Technical Physics* **60**, 292–299 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215020024.
- [253] H. Gerischer. *The Electronic and the Ionic Contribution to the Free Energy of Alkali Metals in Intercalation Compounds*. *Journal of The Electrochemical Society* **141**, 2297 (1994). DOI: 10.1149/1.2055115.
- [254] G. Cherkashinin, K. Nikolowski, H. Ehrenberg, S. Jacke, L. Dimesso und W. Jaegermann. *The stability of the SEI layer, surface composition and the oxidation state of transition metals at the electrolyte-cathode interface impacted by the electrochemical cycling: X-ray photoelectron spectroscopy investigation*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 12321–12331 (2012). DOI: 10.1039/c2cp41134b.
- [255] G. Q. Liu, H. T. Kuo, R. S. Liu, C. H. Shen, D. S. Shy, X. K. Xing und J. M. Chen. *Study of electrochemical properties of coating  $\text{ZrO}_2$  on  $\text{LiCoO}_2$* . *Journal of Alloys and Compounds* **496**, 512–516 (2010). DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.02.091.
- [256] H. Ibach. *Surface Vibrations of Silicon Detected by Low-Energy Electron Spectroscopy*. *Physical Review Letters* **27**, 253–256 (1971). DOI: 10.1103/PhysRevLett.27.253.
- [257] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen*. Springer, 2009.
- [258] W. Mönch. *Semiconductor surfaces and interfaces*. Springer, 2010.

# Veröffentlichungen, Konferenzbeiträge und betreute Arbeiten

## Veröffentlichungen

**T. Späth**, D. Becker, N. Schulz, R. Hausbrand, W. Jaegermann. *Understanding the SEI-formation at pristine Li-ion cathodes: chemisorption and reaction of DEC on LiCoO<sub>2</sub> surfaces studied by a combined SXPS/HREELS approach*. Advanced Materials Interfaces **2017**, 1700567 (2017)

**T. Späth**, M. Popp, C. Pérez León, M. Marz, R. Hoffmann-Vogel. *Near-equilibrium measurement of quantum size effects using Kelvin probe force microscopy*. Nanoscale **2017**, 9, 7868-7874 (2017)

**T. Späth**, M. Fingerle, N. Schulz, W. Jaegermann, R. Hausbrand. *Adsorption of Dimethyl Sulfoxide on LiCoO<sub>2</sub> Thin Films: Interface Formation Studied by Photoemission Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry C **2016**, 120(36), 20142-20148 (2016)

T. Walbert, M. Antoni, F. Münch, **T. Späth**, W. Ensinger. *Electroless synthesis of highly stable and free-standing porous Pt nanotube networks and their application in methanol oxidation*. ChemElectroChem **2018**, 5, 1-12 (2018)

M.Fingerle, **T. Späth**, N. Schulz, R. Hausbrand. *Adsorption of ethylene carbonate on lithium cobalt oxide thin films: A synchrotron-based spectroscopic study of the surface chemistry*. Chemical Physics **2017**, 498-499, 19-24 (2017)

R. Hausbrand, M.Fingerle, **T. Späth**, C. Guhl. *Energy level offsets and space charge layer formation at electrode-electrolyte interfaces: X-ray photoelectron spectroscopy analysis of Li-ion model electrodes*. Thin Solid Films 643, 43-52 (2017)

G. Cherkashinin, M. Motzko, N. Schulz, **T. Späth**, W. Jaegermann. *Electron Spectroscopy Study of Li[Ni,Co,Mn]O<sub>2</sub>/Electrolyte Interface: Electronic Structure, Interface Composition, and Device Implications*. Chemistry of Materials **2015**, 27(8), 2875-2887 (2015)

## Konferenzbeiträge

**T. Späth**, D. Becker, W. Jaegermann, R. Hausbrand. *Investigation of the Electrode-Electrolyte Interface in Lithium Ion Batteries Studied by Surface Science Methods*. Vortrag. DPG-Tagung, Dresden (2017)

**T. Späth**, R. Hausbrand, W. Jaegermann. *LiCoO<sub>2</sub>-electrolyte interaction studied by surface science methods*. Poster. Bunsentagung, Rostock (2016)

**T. Späth**, D. Becker, R. Hausbrand, W. Jaegermann. *Towards a more fundamental understanding of SEI formation: LiCoO<sub>2</sub>-solvent interaction studied with surface science methods*. Poster. Lithium Battery Discussions, Arcachon/Frankreich (2015)

**T. Späth**, C. Perez Leon, M. Marz, H. v. Löhneysen, R. Hoffmann-Vogel. *Kelvin Probe Force Microscopy Studies of Lead Islands on Si(111)*. Vortrag. DPG-Tagung, Dresden (2014)

## Betreute Arbeiten

M. Ajdari. *Control of the texture of lithium cobalt oxide cathode films deposited by RF sputtering*. Research Lab (2017)

J. Shihada. *Abscheidung und XPS/UPS-Analyse von dünnen Lithiumoxidschichten*. Bachelorarbeit (2015)

# Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen Personen, die mich in der zurückliegenden Zeit unterstützt haben und ohne die die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für die Ermöglichung dieser Promotionsarbeit und die Diskussionen über offene Fragen zu diese Arbeit. Zudem bedanke ich mich bei Prof. Dr. Wolfgang Donner für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Einen besonderen Dank möchte ich Dr. René Hausbrand für die fachliche Unterstützung und die ausgiebigen wissenschaftlichen Gespräche aussprechen. Durch seine Denkanstöße war es möglich, oft noch etwas mehr als erwartet aus den Messdaten zu gewinnen. Außerdem möchte ich allen ehemaligen und jetzigen Kollegen der Batteriegruppe für die Einarbeitung im Labor, die Unterstützung bei verschiedenen Messtechniken und das kollegiale Miteinander bedanken. Danke an Dr. Mercedes Carillo Solano, Thimo Ferber, Markus Frericks, Dr. Mathias Fingerle, Conrad Guhl, Markus Motzko, Dr. Ruben Precht, Natalia Schulz und Dr. André Schwöbel. Ich möchte mich außerdem bei Jamal Abu Shihada für die Optimierung der Lithiumoxidschichten bedanken, ohne die das entsprechende Grenzflächenexperiment nicht möglich gewesen wäre.

Neben der Batteriegruppe gilt mein Dank auch allen Kollegen der Wasserspaltungsgruppe für die Unterstützung im Daisy FUN: Paula Connor, Thorsten Cottre, Andreas Hajduk, Dr. Joachim Klett, Jona Schuch, Celine Steinert, Dr. Sven Tengeler, Dr. Natascha Weidler und Dr. Jürgen Ziegler. Außerdem bedanke ich mich bei allen weiteren Kollegen der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung.

Für die REM-Messungen bedanke ich mich bei Kerstin Lakus-Wollny. Ein Dank geht auch an Dr. Joachim Brötz und Philipp Kehne für die Durchführung von XRD-Messungen.

Für die Unterstützung mit der Beamline UE56-2 am Synchrotron Bessy bedanke ich mich bei Dr. Willy Mahler und Birgitt Zada, für die Unterstützung mit der SoLiAS bei Prof. Dr. Christian Pettenkofer und Dr. Wolfram Calvet.

Ohne die Unterstützung der Werkstatt wäre das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Daher möchte ich mich insbesondere bei Jochen Rank für den Bau verschiedener, kompliziert anzufertigenden Bauteile und bei Michael Weber für die Unterstützung mit allen elektronischen Problemen, insbesondere der sensiblen HREELS-Elektronik, bedanken.

Abschließend bedanke ich mich bei meinen Eltern für das geduldige Korrekturlesen dieser Arbeit.





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Thomas Späth  
Geburtstag: 15.08.1987  
Geburtsort: Ludwigsburg

## Lebenslauf

bis 07/2007	Besuch des Friedrich-Schiller-Gymnasiums in Ludwigsburg Abschluss: Abitur
09/2007-04/2008	Zivildienst beim ASB in Ludwigsburg
10/2008-09/2012	Studium der Physik am Karlsruher Institut für Technologie Abschluss: Bachelor Bachelorarbeit: <i>Multipolentwicklung im Feld unrunder Blendenlöcher</i>
10/2012-02/2014	Studium der Physik am Karlsruher Institut für Technologie Abschluss: Master Masterarbeit: <i>Untersuchung des Quantentrogeffekts in Blei auf Silizium mit dem Rasterkraftmikroskop</i>
seit 03/2014	Doktorand im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt